



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة  
Université – 20 Août 1955 – Skikda  
كلية التكنولوجيا  
Faculté de Technologie  
قسم: هندسة الطرائق  
Département : Génie des Procédés  
Ref : D012124022D



## THESE

Présentée en vue de l'obtention du

## Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Génie des Procédés

## THEME

# Élaboration de capteurs électrochimiques à base des matériaux fonctionnalisés pour la détection de polluants.

Présentée Par :

**Walid BOULTIF**

Soutenue publiquement le : 06/07/2024

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> . Krid Ferial	Présidente	MCA	Université 20 Août 1955 Skikda
M <sup>me</sup> . Zouaoui Emna	Rapporteur	Professeur	Université 20 Août 1955 Skikda
M <sup>r</sup> . Benrabaa Rafik	Examineur	Professeur	Université Chadli BENDJEDID El Tarf
M <sup>r</sup> . Bendjeffal Hacene	Examineur	MCA	ENSET- Azzaba - Skikda
M <sup>me</sup> . Ammouchi Nesrine	Invitée	MCA	Université 20 Août 1955 Skikda

**Année Universitaire : 2023/2024**

# Remerciements

*Je remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce projet.*

*Tout d'abord, je remercie mes chers parents, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de nous combler.*

*Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide de ma directrice de thèse **M<sup>me</sup>. Zouaoui Emna**, Professeur à la Faculté de Technologie de l'université 20 Août 1955 – Skikda, que je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également aux membres jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail.*

*Enfin, mes profonds remerciements vont également à tout ceux qui nous ont aidé et soutenus de près ou de loin ainsi que le personnel du laboratoire de recherche de Catalyse Bioprocédés et Environnement (**LCBE**), Département de Génie des Procédés, Université 20Août 1955 - Skikda où est réalisé ce travail.*



## DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à*

*A mes très chers parents, auxquels je dois toutes mes réussites*

*A ma femme qui m'a soutenu le long de mon parcours et à mes enfants*

*A tous ceux qui me sont chers*

*B. Walid*



## المخلص

تقدم هذه الأطروحة طريقة اقتصادية وصديقة للبيئة للكشف عن أيونات  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  في مياه الصرف الصناعي وهذا باستخدام أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية. كما تعتمد هذه الطريقة على استخدام الشيتوزان المستخلص من قشور الجمبري، وتفعيله مع أكاسيد المعادن مثل ثنائي أكسيد التيتانيوم وأكسيد النيكل.

المستشعرات لها خصائص ومميزات أظهرناها بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية، وقياس الجهد النبضي التفاضلي. كما تظهر هاته النتائج نطاق كشف لأيونات  $Cd^{2+}$  يتراوح من 0.03 إلى 10 ميكرومول، مع حد كشف قدره 0.03 ميكرومول لمستشعر شيتوزان-ثنائي أكسيد التيتانيوم، ونطاق كشف لأيونات  $Pb^{2+}$  يتراوح من 0.03 إلى 10 ميكرومول، مع حد اكتشاف قدره 0.06 ميكرومول لمستشعر شيتوزان-أكسيد النيكل.

تكشف حسابات نظرية الكثافة الوظيفي عن وجود تركيبة طاردة للحرارة بين  $Pb^{2+}$  والشيتوزان. تسلط هذه النتائج الضوء على فعالية أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية للكشف عن المعادن الثقيلة وإمكاناتها في تمييز النفايات البحرية، مما يوفر أداة واحدة للرصد البيئي.

## كلمات مفتاحية:

المستشعر الكهروكيميائي، الشيتوزان، ثنائي أكسيد التيتانيوم، أكسيد النيكل، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية، الجهد النبضي التفاضلي، نظرية الكثافة الوظيفية.

## Résumé

Cette thèse présente une méthode économique et respectueuse de l'environnement pour détecter les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  dans les eaux usées industrielles, en utilisant des capteurs électrochimiques. Cette méthode repose sur l'utilisation de chitosane extrait des carapaces de crevettes, ainsi que sa fonctionnalisation avec des oxydes métalliques comme le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{NiO}$ .

Les capteurs sont caractérisés par spectroscopie infrarouge, spectroscopie d'impédance électrochimique et voltammétrie à impulsion différentielle. Les résultats montrent une plage de détection pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$  allant de 0,03 à 10  $\mu\text{M}$ , avec une limite de détection de 0,03  $\mu\text{M}$  pour le capteur  $\text{TiO}_2$ -chitosane, et une plage de détection pour les ions  $\text{Pb}^{2+}$  allant de 0,06 à 10  $\mu\text{M}$ , avec une limite de détection de 0,06  $\mu\text{M}$  pour le capteur  $\text{NiO}$ -chitosane.

Les calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) révèlent une complexation exothermique entre  $\text{Pb}^{2+}$  et le chitosane. Ces résultats mettent en avant l'efficacité des capteurs électrochimiques pour la détection des métaux lourds et leur potentiel dans la valorisation des déchets marins, offrant ainsi un outil prometteur pour le suivi environnemental.

### Mots-clés :

Capteur électrochimique, Chitosane, Dioxyde de titane, L'oxyde de nickel, Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), Voltammétrie à impulsion différentielle (DPV), Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.

## **Abstract**

This thesis presents an economical and environmentally friendly method for detecting  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions in industrial wastewater using electrochemical sensors. This method relies on the use of chitosan extracted from shrimp shells, as well as its functionalization with metal oxides such as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{NiO}$ .

The sensors are characterized using infrared spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and differential pulse voltammetry. The results show a detection range for  $\text{Cd}^{2+}$  ions from 0.03 to 10  $\mu\text{M}$ , with a detection limit of 0.03  $\mu\text{M}$  for the  $\text{TiO}_2$ -chitosan sensor, and a detection range for  $\text{Pb}^{2+}$  ions from 0.06 to 10  $\mu\text{M}$ , with a detection limit of 0.06  $\mu\text{M}$  for the  $\text{NiO}$ -chitosan sensor.

DFT (Density Functional Theory) calculations reveal exothermic complexation between  $\text{Pb}^{2+}$  and chitosan. These findings highlight the effectiveness of electrochemical sensors in detecting heavy metals and their potential in the valorization of marine waste, thus offering a promising tool for environmental monitoring.

### **Keywords:**

Electrochemical sensor, Chitosan, Titanium dioxide, Nickel oxide, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Differential pulse voltammetry (DPV), Density Functional Theory (DFT).

## Remerciements

## Dédicaces

- Résumés
- Liste des figures
- Liste des tableaux
- Liste des abréviations

# Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------	---

## Chapitre I

### *Synthèse bibliographique sur les métaux lourds*

<b>I.1. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1. Les sources naturelles des métaux lourds</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2. Les sources anthropiques des métaux lourds</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3. Classification des métaux lourds et leurs impacts biologiques</b>	<b>6</b>
<b>I.1.4. Les métaux lourds essentiels</b>	<b>6</b>
<b>I.1.5. Les métaux lourds toxiques</b>	<b>7</b>
<b>I.1.6. Utilisation des métaux lourds</b>	<b>7</b>
<b>I.1.7. Contamination des eaux par les métaux lourds</b>	<b>7</b>
<b>I.2. Les principaux métaux lourds toxiques</b>	<b>8</b>
<b>I.2.1. Le mercure (Hg)</b>	<b>8</b>
<b>I.2.2. Le plomb (Pb)</b>	<b>9</b>
<b>I.2.3. Le cadmium (Cd)</b>	<b>9</b>
<b>I.3. Détection du plomb et du cadmium dans les eaux usées</b>	<b>10</b>
<b>I.4. Méthodes de détection électrochimiques</b>	<b>11</b>
<b>I.5. Les capteurs électrochimiques</b>	<b>11</b>
<b>I.5.1. Structure d'un capteur électrochimique</b>	<b>11</b>
<b>I.5.2. Les différents types de capteurs électrochimiques</b>	<b>12</b>
<b>I.5.2.1 Les capteurs ampérométriques</b>	<b>13</b>
<b>I.5.2.2. Les capteurs potentiométriques</b>	<b>13</b>
<b>I.5.2.3. Les capteurs voltampérométriques</b>	<b>13</b>
<b>I.5.2.4. Les capteurs conductimétriques (impédancemétriques)</b>	<b>13</b>

### *Références bibliographiques*

## Chapitre II

### *Propriétés et méthodes de caractérisations du Chitosane*

<b>II.1. Introduction</b>	<b>19</b>
<b>II.1.1. Structure et propriétés du chitosane</b>	<b>19</b>
<b>II.1.2. Les sources du chitosane</b>	<b>20</b>
<b>II.1.3. Les propriétés physico-chimiques du chitosane</b>	<b>21</b>
<b>II.1.3.1. Solubilité du chitosane</b>	<b>21</b>
<b>II.1.3.2. Degré de désacétylation</b>	<b>21</b>
<b>II.1.3.3. Masse moléculaire du chitosane</b>	<b>22</b>
<b>II.1.3.4. Viscosité du chitosane</b>	<b>22</b>
<b>II.1.3.5. Applications des nanomatériaux à base de chitosane</b>	<b>22</b>
<b>II.2. Méthodes d'analyse</b>	<b>23</b>
<b>II.2.1. Spectroscopie infrarouge</b>	<b>23</b>
<b>II.2.1.1. Principe fondamental de la spectroscopie infrarouge</b>	<b>23</b>
<b>II.2.1.2. Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge</b>	<b>24</b>
<b>II.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	<b>24</b>
<b>II.2.2.1. Principe fondamental de la spectroscopie d'impédance</b>	<b>25</b>
<b>II.2.2.2. Procédures expérimentales</b>	<b>25</b>
<b>II.2.2.3. Applications</b>	<b>25</b>
<b>II.2.2.4. Avantages et Limitations</b>	<b>26</b>
<b>II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	<b>26</b>
<b>II.3.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	<b>27</b>
<b>II.3.2. Les principales fonctionnelles de la DFT</b>	<b>29</b>
<b>II.3.2.1. Fonctionnelles de l'énergie cinétique locale (LDA)</b>	<b>29</b>
<b>II.3.2.2. Fonctionnelles de gradient généralisé (GGA)</b>	<b>29</b>
<b>II.3.2.3. Fonctionnelles méta-GGA</b>	<b>29</b>
<b>II.3.2.4. Fonctionnelles hybrides</b>	<b>29</b>

*Références bibliographiques*

## Chapitre III

### *Préparation des électrodes modifiées à base de chitosane*

<b>III.1. Introduction</b>	<b>36</b>
<b>III.2. Matériaux et méthodes</b>	<b>36</b>
<b>III.2.1. Produits chimiques et réactifs</b>	<b>36</b>
<b>III.2.2. Préparation et caractérisation du chitosane</b>	<b>37</b>
<b>III.2.3. Préparation du chitosane fonctionnalisée</b>	<b>38</b>
<b>III.2.4. Préparation des électrodes modifiées à base de chitosane</b>	<b>39</b>
<b>III.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)</b>	<b>40</b>
<b>III.4. Mesures électrochimiques</b>	<b>41</b>
<b>III.5. Résultats et discussion</b>	<b>41</b>
<b>III.5.1. Analyse par FTIR</b>	<b>41</b>
<b>III.5.2. Détection des ions Pb<sup>2+</sup></b>	<b>42</b>
<b>III.6. Étude de la Sélectivité des capteurs</b>	<b>48</b>
<b>III.7. Calculs DFT-D3 des interactions intermoléculaires</b>	<b>50</b>
	<b>52</b>
<b>III.8. Chitosane fonctionnalisé avec TiO<sub>2</sub>/GCE et NiO<sub>2</sub>/GCE</b>	
<b>III.8.1. Produits chimiques et réactifs</b>	<b>52</b>
<b>III.8.2. L'électrode CH-TiO<sub>2</sub>/GCE pour la détection des ions Cd (II)</b>	<b>53</b>
<b>III.8.2.1. Préparation de l'électrode modifiée TiO<sub>2</sub>-chitosane/GCE</b>	<b>53</b>
<b>III.8.3. L'électrode CH-NiO<sub>2</sub>/GCE pour la détection des ions Pb (II)</b>	<b>54</b>
<b>III.8.3.1. Synthèse du chitosane fonctionnalisé NiO<sub>2</sub>-chitosane</b>	<b>54</b>
<b>III.8.3.2. Préparation de l'électrode modifiée NiO<sub>2</sub>-chitosane/GCE</b>	<b>54</b>
<b>III.9. Conclusion</b>	<b>55</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## **Chapitre IV**

### ***Résultats et discussions***

<b>IV.1. Introduction</b>	<b>59</b>
<b>IV.2. Etude électrochimique de la détection des ions Cd (II)</b>	<b>59</b>
<b>IV.3. Performances de l'électrode TiO<sub>2</sub>-CH/GCE pour la détection de Cd (II)</b>	<b>61</b>
<b>IV.4 Comportement électrochimique des électrodes modifiées</b>	<b>63</b>
<b>IV.5. Étude en voltammétrie à impulsion différentielle</b>	<b>65</b>
<b>IV.6. Conclusion</b>	<b>66</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Conclusion générale</b>	<b>71</b>

# Liste des figures

N°		Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I.1</b>	Illustration du fonctionnement d'un capteur électrochimique	<b>12</b>
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II.1</b>	Structure chimique de la chitine et du chitosane.	<b>20</b>
<b>Figure II.2</b>	Schéma classique d'un spectromètre infrarouge.	<b>24</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1</b>	Crevettes <i>Parapenaeus longirostris</i> : (a) carapaces et (b) poudre	<b>37</b>
<b>Figure III.2</b>	Transformation de la chitine en chitosane par désacétylation alcaline.	<b>38</b>
<b>Figure III.3</b>	Spectre FTIR du chitosane préparé.	<b>42</b>
<b>Figure III.4</b>	Spectres d'impédance dans le plan de Nyquist de l'électrode CH/CPE dans le $\text{KNO}_3$ à 0,1 M	<b>44</b>
<b>Figure III.5</b>	Circuit électrique équivalent proposé pour ajuster les spectres d'impédance.	<b>45</b>
<b>Figure III.6</b>	Courbes d'étalonnage des capteurs : $R_{ct0}-R_{ct}$ en fonction de $\log ([\text{Pb}^{2+}]/M)$ .	<b>47</b>
<b>Figure III.7</b>	Spectres d'impédance enregistrés dans la solution de $\text{KNO}_3$ à 0,1 M + $\text{Pb}^{2+}$ en l'absence et en présence de $\text{Cd}^{2+}$	<b>49</b>
<b>Figure III.8</b>	Structures optimisées de la maille unitaire du chitosane (a), du complexe $\text{Pb}^2$	<b>51</b>
<b>Figure III.9</b>	Potentiostat Metrohm Autolab	<b>53</b>
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Figure IV.1</b>	Diagrammes de voltamétrie cyclique des électrodes GCE et $\text{TiO}_2$ -chitosane/GCE dans une solution de 0,1 M de KCl contenant 1,0 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .	<b>60</b>
<b>Figure IV.2</b>	Voltammogrammes (DPV) des électrodes GCE et $\text{TiO}_2$ -chitosane/GCE enregistrés dans une solution de 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de SBA (pH=5,0) contenant 10 $\mu\text{M}$ en ions Cd (II).	<b>61</b>
<b>Figure IV.3</b>	a. Voltammogrammes (DPV) du cadmium sur l'électrode $\text{TiO}_2$ - CH/GCE dans le SBA à pH = 5 b. Corrélation entre le courant de pic et la concentration en ions Cd (II).	<b>62</b> <b>62</b>
<b>Figure IV.4</b>	Diagrammes de voltamétrie cyclique des électrodes GCE et $\text{NiO}_2$ -chitosane/GCE dans une solution de 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de KCl contenant 1,0 mmol $\text{L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .	<b>64</b>
<b>Figure IV.5</b>	Allure des Voltammogrammes des électrodes GCE et $\text{NiO}_2$ -chitosane/GCE dans une solution de 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de SBA (pH=5,0) pour 10 $\mu\text{M}$ de Pb (II).	<b>64</b>
<b>Figure IV.6</b>	a. Voltammogrammes du Pb (II) sur l'électrode modifiée au $\text{NiO}_2$ -chitosane dans le SBA à pH = 5. b. Corrélation entre le courant de pic et la concentration du plomb.	<b>65</b> <b>65</b>

# Liste des tableaux

N°		Page
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau III.1</b>	Valeurs de $R_{ct}$ dans le circuit équivalent ajusté dans les graphiques de Nyquist de la Figure III.6 en fonction de la concentration de $Pb^{2+}$ .	<b>46</b>
<b>Tableau III.2</b>	Comparaison de différents matériaux d'électrodes pour la détection de $Pb^{2+}$ .	<b>48</b>
<b>Tableau III.3</b>	Produits chimiques et réactifs	<b>52</b>
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Tableau IV.1</b>	Comparatif des performances analytiques obtenu par rapport à ceux de la littérature pour la détermination du Cd (II)	<b>63</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Comparaison des performances analytiques de notre méthode avec d'autres méthodes utilisant différents matériaux d'électrode pour la détermination du Pb (II)	<b>66</b>

## Liste des abréviations

ABS	Absorbance
Ag/AgCl	Electrode de référence
BAC	Tampon acétate
CA	Chronoamperometrie
CV	Cyclic voltammetry
Cts	Chitosane
CPE	Carbone paste electrode
cpe	Élément de phase constante
$C_{dl}$	Capacité de la double couche
DD	Degré désacétylation
DPASV	Differential pulse Anodic stripping voltammetry
EDTA	Éthylène diamine tetra acétique
EIS	Spectroscopie d'impédance
ETM	Élément trace métallique
$E_{acc}$	Potentiel d'électro-accumulation
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GCE	Électrodes en carbone vitreux
gl	Glutaraldehyde
$I_{pa}$	Intensité du pic anodique

LOD	Limite Of Détection
$M_v$	Masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère
NIP	Non-imprinted polymer
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge
$R_s$	Résistance de la solution
RSD	Relative Standard deviation
SD	Standard deviation
SWASV	Square Wave Anodic stripping voltammetry
TM	Tanin de Myrte
TU	Thiourée



*Introduction générale*

## **Introduction générale**

Le traitement des eaux occupe une place prépondérante dans la gestion des ressources en eau en raison de son importance pour la préservation de l'environnement et de la santé publique. En effet, il joue un rôle crucial dans la réduction de la pollution de l'eau et dans la satisfaction des besoins en eau industriels, agricoles et domestiques, contribuant ainsi au développement durable et à la sécurité alimentaire.

La littérature scientifique recense diverses méthodes pour décontaminer l'eau polluée, parmi lesquelles figurent la précipitation, l'extraction, l'évaporation, l'électrolyse, l'échange d'ions, l'adsorption sur charbon actif, l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Cependant, en raison de contraintes économiques et technologiques, certains de ces procédés ne sont pas toujours viables à grande échelle industrielle, ce qui met en évidence la nécessité de développer de nouvelles approches de traitement.

Les eaux usées renferment une diversité de polluants organiques et inorganiques, dont le rejet dans les cours d'eau engendre d'importants problèmes environnementaux. Les effluents liquides produits par différentes industries sont notamment enrichis en métaux lourds et colorants, représentant ainsi l'un des principaux défis environnementaux qui affectent la santé publique. Cependant, les méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées ne parviennent pas à éliminer entièrement les colorants et les métaux lourds [1].

La biosorption, une technologie largement utilisée pour le traitement de l'eau, propose des matériaux biosorbants comme solution efficace, économique et écologique. Dans le cadre de la lutte contre la pollution des eaux contaminées, la recherche de biomasses disponibles localement pour l'élimination des métaux lourds tels que le cadmium, le plomb, le mercure revêt une importance croissante [2].

Il est donc essentiel de comprendre la capacité de biosorption des différents biosorbants afin d'évaluer leur efficacité dans le traitement des contaminants inorganiques et organiques présents dans les eaux usées. La biosorption est un processus complexe qui implique l'échange d'ions, la complexation et la coordination. Les avancées récentes dans le développement de biosorbants à base de biomatériaux, ainsi que les diverses approches pour éliminer les polluants des eaux usées.

Dans cette optique, les coquilles de crustacés, les algues et le chitosane se distinguent comme des biosorbants particulièrement prometteurs, offrant des alternatives écologiques aux matériaux synthétiques pour le traitement des eaux usées [3].

Le chitosane et ses dérivés ont suscité un grand engouement en raison de leur fort potentiel en tant qu'adsorbants. Leurs propriétés d'adsorption ont été l'objet de recherches intensives au cours des dernières années, en particulier celles du chitosane [4]. Cet intérêt est dû à la présence de groupes fonctionnels (les amines et les hydroxyles) dans sa structure, qui agissent comme des sites actifs pour l'adsorption des métaux lourds.

Le présent travail vise à élaborer du chitosane et du chitosane fonctionnalisé aux oxydes métalliques afin de les utiliser comme des capteurs efficaces pour la détection du plomb (II) dans les eaux usées.

Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présente des généralités sur les métaux lourds, leurs effets sur l'environnement et la santé humaine, ainsi que les différentes méthodes de détection de ces métaux dans les eaux.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation du chitosane et sa préparation, ainsi qu'aux méthodes utilisées pour la réalisation des mesures expérimentales et des simulations théoriques de type DFT.

Le troisième et dernier chapitre comprend la préparation et l'application électrochimique d'électrodes de chitosane fonctionnalisé pour la détection des ions plomb  $Pb^{2+}$  et des ions cadmium  $Cd^{2+}$  dans les eaux usées industrielles. Les résultats obtenus sont analysés et interprétés.

Le quatrième et dernier chapitre est une étude expérimentale dédiée à l'utilisation de nouveaux capteurs électrochimiques pour détecter deux métaux lourds, le cadmium et le plomb, qui sont connus pour leurs effets nocifs sur la santé humaine. Une approche innovante est présentée au cours de cette partie.

Une conclusion générale vient clore cette thèse récapitulant les principaux résultats du présent travail

**Références bibliographiques**

- [1] I. Aranaz, A.R. Alcántara, M.C. Civera, C. Arias, B. Elorza, A. Heras Caballero, N. Acosta, Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications. *Polymers* 2021, 13, 3256.
- [2] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 603–632.
- [3] Z. Shariatinia, A.M. Jalali, Chitosan-based hydrogels: Preparation, properties and applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 115, 194–220.
- [4] C. Peniche, W. Argüelles-Monal, F.M. Goycoolea, Chapter 25—Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications A2—Belgacem, Mohamed Naceur. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Gandini, A., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherland, 2008; pp. 517–542.

## *Chapitre I*

### *Synthèse bibliographique sur les métaux lourds*

## **I.1. Introduction**

Les métaux lourds sont des constituants naturels présents à des concentrations très faibles dans la croûte terrestre [1,2]. Bien que le terme "métal lourd" ne soit pas défini de manière spécifique, La littérature le décrit comme un élément métallique naturel formant des ions positifs en solution et ayant un poids atomique élevé ainsi qu'une densité cinq fois supérieure à celle de l'eau. Un grand nombre d'éléments métalliques revêtent une importance capitale dans le fonctionnement des organismes vivants, étant essentiels à leur équilibre nutritionnel et exerçant des fonctions physiologiques primordiales.

Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement et sont largement utilisés dans l'industrie. Les principaux avantages des métaux lourds résident dans leur dureté, leur malléabilité, leur ductilité thermique et leur conductivité électrique. La demande croissante de métaux lourds au fil des décennies a entraîné une augmentation significative de la production, accompagnée d'une tendance à la hausse des prix. Les secteurs de l'électronique, l'exploitation minière, la chimie, la métallurgie et la construction sont les principaux consommateurs de métaux lourds.

### **I.1.1. Les sources naturelles des métaux lourds**

Les roches et les sols représentent les principales sources naturelles de métaux lourds dans l'environnement. Les roches primaires, également appelées roches magmatiques, se forment par cristallisation à partir du magma lorsqu'elles se refroidissent. Le magma, un matériau rocheux fondu provenant du manteau terrestre, peut remonter à la surface par divers processus géologiques, notamment le volcanisme et la tectonique des plaques. Composé d'une vaste gamme d'éléments chimiques, le magma incorpore les métaux lourds en tant qu'éléments

traces dans la structure cristalline des minéraux primaires qui se forment au cours de son refroidissement [2].

### **I.1.2. Les sources anthropiques des métaux lourds**

Les activités anthropiques telles que la métallurgie, la production de pétrole et de gaz, tanneries, les émissions des gaz d'échappement des véhicules, le rejet des eaux usées et des eaux industrielles non traitées, l'exploitation minière et les activités agricoles peuvent entraîner une augmentation des métaux lourds dans le sol [3,4].

### **I.1.3. Classification des métaux lourds et leurs impacts biologiques**

Les métaux lourds se divisent en deux catégories : les métaux essentiels, qui ont des fonctions biologiques avérées et deviennent toxiques seulement à des seuils de concentration spécifiques, et les métaux non essentiels, qui n'ont aucun rôle biologique connu et présentent une forte toxicité s'ils s'accumulent dans des zones métaboliquement actives.

### **I.1.4. Les métaux lourds essentiels**

Les métaux lourds essentiels sont généralement non toxiques ou beaucoup moins dangereux à de faibles concentrations. Parmi eux figurent notamment le fer, le zinc, le manganèse, le cuivre, le sélénium et le cobalt qui remplissent des fonctions physiologiques essentielles dans l'organisme. Par exemple, le zinc (Zn) agit comme un cofacteur important pour de nombreuses réactions enzymatiques, le cobalt (Co) est un activateur enzymatique essentiel, et le fer (Fe) est présent dans l'hémoglobine, une molécule essentielle pour le transport de l'oxygène dans le sang. De même, le manganèse (Mn) joue un rôle crucial dans l'activation de nombreuses enzymes [5].

### **I.1.5. Les métaux lourds toxiques**

Contrairement à certaines substances organiques, les métaux lourds toxiques, tels que l'arsenic, le nickel, le chrome, le mercure, le plomb et le cadmium, ne subissent pas de dégradation et perturbent le métabolisme cellulaire [6,7]. La toxicité de ces métaux entraîne une diminution de la fonction cérébrale et nerveuse, endommage les poumons, les reins et d'autres organes. Étant non biodégradables, persistants et néfastes pour l'environnement, ces métaux posent d'importants problèmes écotoxiques [8]. Leur capacité à la bioaccumulation dépend de divers facteurs tels que leur quantité totale, leur biodisponibilité spécifique dans l'environnement, ainsi que les mécanismes d'absorption, de stockage et d'excrétion. La spéciation des métaux influence leur biodisponibilité, leur toxicité pour les organismes vivants, ainsi que leur transport, leur mobilisation et leur interaction avec l'environnement. Cette spéciation est influencée par des paramètres comme le pH, la nature et la concentration des ligands inorganiques et organiques, ainsi que la présence d'espèces colloïdales. En raison de leur persistance, de leur capacité à la bioaccumulation et de leur forte toxicité, les métaux lourds sont parmi les contaminants les plus nuisibles dans les écosystèmes [9]

### **I.1.6. Utilisation des métaux lourds**

Les métaux lourds sont utilisés dans plusieurs secteurs industriels, notamment dans la production de pesticides, de batteries, d'alliages et de colorants textiles. Ils sont couramment présents dans des applications liées aux plastiques (additifs), aux textiles, à la peinture et à la fabrication du papier.

### **I.1.7. Contamination des eaux par les métaux lourds**

Parmi les divers polluants, les métaux lourds retiennent particulièrement l'attention des chimistes environnementaux en raison de leur toxicité. Bien qu'ils soient généralement présents

en faibles concentrations dans les eaux naturelles [10], certains d'entre eux tels que l'arsenic, le plomb, le cadmium, le nickel, le mercure, le chrome, le cobalt, le zinc et le sélénium demeurent toxiques même à des doses minimales.

L'accroissement de la présence de ces métaux lourds dans nos ressources suscite de vives inquiétudes, d'autant plus que de nombreuses industries rejettent leurs effluents métalliques dans les cours d'eau sans les traiter convenablement. En parallèle, les activités humaines telles que les déchets industriels, les pratiques agricoles et la construction côtière ont augmenté significativement les concentrations de ces métaux dans l'environnement marin. La pollution des écosystèmes terrestres et aquatiques par les métaux lourds constitue une préoccupation environnementale majeure aux conséquences graves sur la santé publique. Ces polluants toxiques, persistants, se déposent dans les écosystèmes et contaminent les chaînes alimentaires [11]. Leur toxicité peut être exacerbée lorsqu'ils interagissent avec différents éléments environnementaux, tels que l'eau, le sol et l'air [12]. Il est donc essentiel de prendre des mesures pour réduire l'impact de ces substances sur la santé humaine et l'environnement.

## **I.2. Les principaux métaux lourds toxiques**

### **I.2.1. Le mercure (Hg)**

Le mercure est un métal dense, liquide à température ambiante et naturellement présent dans la croûte terrestre. Le mercure est extrêmement toxique, en raison de sa bioaccumulation et de sa bioconcentration dans notre chaîne alimentaire. Il est reconnu pour sa toxicité pour le système nerveux, capable d'induire des dommages cérébraux, des troubles neurologiques et des problèmes rénaux. Le mercure et ses composés sont largement utilisés dans diverses applications. On les retrouve notamment dans les préparations dentaires et cosmétiques, les thermomètres, les lampes fluorescentes et ultraviolettes, ainsi que dans l'industrie pétrochimique et militaire.

### **I.2.2. Le plomb (Pb)**

Le plomb est un métal mou et persistant, reconnu pour sa toxicité sévère pour les êtres humains. Ses effets nocifs sont bien établis, en particulier en ce qui concerne les dommages qu'il peut causer au système nerveux central, aux reins, au système circulatoire et à d'autres organes vitaux.

Il peut également provoquer des problèmes de développement chez les enfants. En raison de ses propriétés et sa résistance à la corrosion, le plomb est utilisé dans plusieurs industries telles que la plomberie, les batteries, les pigments, l'impression et la soudure. Par conséquent, les eaux usées de ces usines ainsi que celles des mines et de la production de métaux peuvent contenir des ions de plomb.

### **I.2.3. Le cadmium (Cd)**

Le cadmium, un métal de transition, est présent dans les dépôts naturels et est également le métal lourd le plus toxique dans les effluents industriels. Utilisé à grande échelle dans divers secteurs, tels que l'électroplacage, la fabrication de batteries, la céramique, la production d'alliages, la photographie et la synthèse de produits chimiques, il pose un risque même à de faibles concentrations et a tendance à s'accumuler dans l'écosystème. Les composés de cadmium peuvent causer des dommages graves aux reins, aux poumons, aux os et à d'autres organes

## **I.3. Détection du plomb et du cadmium dans les eaux usées**

Les émissions industrielles sont largement identifiées comme étant l'une des principales causes du déversement de quantités considérables de produits chimiques toxiques dans les réseaux d'égouts et les sources d'eau. En raison des préoccupations mondiales concernant les ressources en eau, la contamination de l'eau est devenue un problème grave, incitant à une

attention accrue portée au traitement des eaux usées industrielles. Les cations des métaux lourds  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sont fréquemment présents dans les eaux usées industrielles.

Plusieurs techniques, dont la coagulation/floculation [13], la flottation [14], l'échange d'ions [15], la précipitation chimique [16], l'adsorption [17] et la filtration membranaire [18] ont été élaborées pour l'élimination des métaux lourds, cependant, les méthodes électrochimiques [19] se démarquent comme les techniques les plus efficaces en raison de leur grande sensibilité, leur simplicité et leur faible coût. En outre, la miniaturisation des dispositifs électrochimiques présente de multiples avantages, notamment en termes de transportabilité, de coût et de possibilités d'analyse sur site. Cette évolution a suscité un intérêt croissant pour la conception d'électrodes portables destinées à la détection de métaux lourds [20].

#### **I.4. Méthodes de détection électrochimiques**

Les méthodes électrochimiques se distinguent par leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût et leur fiabilité [19], elles se présentent comme des solutions performantes pour le traitement des eaux usées contenant des métaux lourds et nécessitant des prétraitements physico-chimiques coûteux. Leur avantage réside notamment dans le temps d'analyse réduit par rapport aux autres approches spectroscopiques [21,22]. Elles peuvent être couplées à différentes électrodes de détection fonctionnalisées afin d'améliorer leur sensibilité et leurs limites de détection [23-25]. De nombreuses recherches sont actuellement menées dans le domaine de la conception d'électrodes chimiquement modifiées, en utilisant une gamme variée de matériaux d'interface. Ces matériaux comprennent essentiellement des biosenseurs électrochimiques, des polymères, des oxydes métalliques et des nanotubes de carbone [26].

La détection des cations de métaux lourds dans l'eau induit généralement des altérations dans les paramètres électriques [27] observables au sein d'un dispositif électrochimique, tels que la tension, le courant et l'impédance électrochimique. Ces altérations résultent de

l'interaction entre les cations de métaux lourds et le système électrochimique. En conséquence, ces techniques de détection peuvent être classifiées en différentes catégories selon le type de mesure électrique utilisée, à savoir les techniques voltampérométriques, potentiométriques, ampérométriques et celles de mesure d'impédance et d'électroluminescence électrochimique [19].

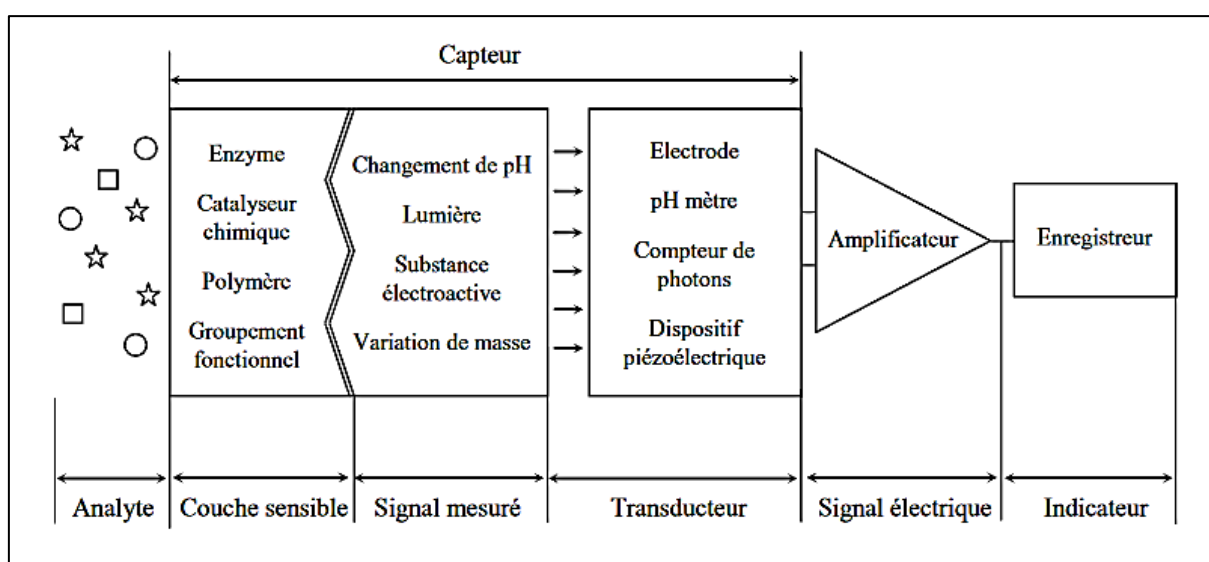
## **I.5. Les capteurs électrochimiques**

Un capteur électrochimique est un dispositif conçu pour détecter et quantifier la concentration de substances chimiques dans un échantillon via la conversion d'information chimiques en signaux électriques mesurables. Il est généralement constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une électrode de contre-électrode, toutes immergées dans la solution à analyser.

Les développements actuels dans le domaine des capteurs chimiques visent à créer des dispositifs analytiques rapides, miniaturisés et portables, capables de quantifier directement l'analyte d'intérêt [28,29].

### **I.5.1. Structure d'un capteur électrochimique**

La Figure I.1 présente un schéma détaillé du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique. Ce dispositif permet d'extraire toute information nécessaire à l'évaluation d'une espèce à détecter dans un échantillon donné.



**Figure I.1.** Illustration du fonctionnement d'un capteur électrochimique

La longévité du capteur électrochimique est limitée par la détérioration progressive des électrodes et de l'électrolyte. De plus, les conditions extrêmes d'humidité ou de sécheresse atmosphérique réduisent la fiabilité et la durée de vie du capteur. Par ailleurs, la réactivité du capteur est influencée par la température, ce qui nécessite une utilisation dans des plages de températures plus restreintes [30].

### I.5.2. Les différents types de capteurs électrochimiques

Selon le mode de fonctionnement (transduction électrochimique), les capteurs électrochimiques sont divisés principalement en capteurs potentiométriques, ampérométriques voltampérométriques et conductimétriques (impédancemétriques).

#### I.5.2.1 Les capteurs ampérométriques

Ce type de capteur induit une perturbation du milieu environnant. La réaction électrochimique qui se produit à l'électrode entraîne la consommation d'espèces électroactives. Les paramètres expérimentaux sont ajustés afin d'établir une relation directe entre l'activité des espèces électroactives et le courant électrique, ce qui est réalisé grâce à une configuration appropriée. Le capteur opère de manière passive et requiert une source d'alimentation externe.

Selon les différents modèles, la matière consommée au niveau de l'électrode de mesure peut être restituée ou non à la contre-électrode [31].

#### **I.5.2.2. Les capteurs potentiométriques**

Le capteur potentiométrique repose sur la variation de potentiel électrique entre ses électrodes lorsqu'il entre en contact avec les composés présents dans le milieu analysé. Son principe est basé sur les propriétés thermodynamiques d'équilibre [31].

#### **I.5.2.3. Les capteurs voltampérométriques**

Les capteurs voltampérométriques reposent sur la réponse en courant résultant de l'application d'un potentiel entre une électrode de travail et une contre-électrode. Ce potentiel induit une oxydation ou une réduction de l'espèce électroactive analysée, ce qui se traduit par l'apparition du courant mesuré [32,33].

#### **I.5.2.4. Les capteurs conductimétriques (impédancemétriques)**

Les capteurs impédancemétriques se basent sur la variation de conductivité de l'électrolyte.

Dans ce cas, le capteur est soumis à un signal électrique et la réponse est analysée en fonction des propriétés de conduction du milieu dans lequel se trouve le capteur. Le capteur a une fonction passive, nécessitant ainsi une alimentation électrique externe. En général, il induit une perturbation minime voire négligeable sur le milieu étudié [31].

### ***Références bibliographiques***

- [1] B.J. Alloway, Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability; Alloway, B.J., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013; pp. 11–50.
- [2] H.B. Bradl, Sources and origins of heavy metals. In Interface Science and Technology.; Ed.; Elsevier B.V.: London, UK, 2005; Volume 6, pp. 1–27.
- [3] H.E.K. El Bahgy, H. Elabd, & R.M. Elkorashey, Heavy metals bioaccumulation in marine cultured fish and its probabilistic health hazard. *Environ Sci Pollut Res* 28, 41431–41438 (2021).
- [4] D. O'Connor, Peng, T.; Zhang, J.; Tsang, D.C.; Alessi, D.S.; Shen, Z.; Bolan, N.; Hou, D. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: A review of in situ field trials. *Sci. Total Environ.* 2018, 619, 815–826.
- [5] J.P. Varela, A.J.M. Valente, Durães, L. Assessment of Heavy Metal Pollution from Anthropogenic Activities and Remediation Strategies: A Review. *J. Environ. Manag.* 2019, 246, 101–118.
- [6] G.M. Naja, B. Volesky, Toxicity and sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and radionuclides in the environment. *Heavy Met. Environ.* 2009, 8, 16–18.

- [7] J. P. Chen, Occurrence and Importance of Heavy Metal Contamination. In C. G. Press (Ed.), *Decontamination of Heavy Metals: Processes, Mechanisms, and Applications 2012* (1st ed., pp. 1–28). Taylor & Francis.
- [8] X. Wu, S.J. Cobbina, G. Mao, H. Xu, Z. Zhang, L. Yang, A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, 8244–8259.
- [9] D. Joksimović, A. Perošević-Bajčeta, B. Pestorić, R. Martinović, & N. Bošković, Heavy Metals Toxicity in Sediment and the Marine Environment. *The Montenegrin Adriatic Coast: Marine Chemistry Pollution*, 2021, 275-291.
- [10] D. Kapoor, M.P. Singh, Heavy metal contamination in water and its possible sources. In *Heavy Metals in the Environment*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2021; pp. 179–189.
- [11] H. Ali, E. Khan, Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 2019, 25, 1353–1376.
- [12] M. Romic, D. Romic, Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Env Geol* 2003, 43, 795–805.
- [13] Hussain, Mohsin, Ali, Villayat, Pourebrahimi, Sina, et al. Chemical Methods of Heavy Metal Management: Coagulation, Flocculation, and Floatation. In: *Heavy Metals in the Environment: Management Strategies for Global Pollution*. American Chemical Society, 2023. p. 297-312.

- [14] X. Yuan, Y. Meng, G. Zeng, Y. Fang, J. Shi, Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008, 317, 256–261.
- [15] S. Ahmed, S. Chughtai, M.A. Keane, The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na–Y zeolite. *Sep. Purif. Technol.* 1998, 13, 57–64.
- [16] D. Kavak, Removal of lead from aqueous solutions by precipitation: Statistical analysis and modeling. *Desalin. Water Treat.* 2013, 51, 1720–1726.
- [17] M. Xu, G. McKay, Removal of Heavy Metals, Lead, Cadmium, and Zinc, Using Adsorption Processes by Cost-Effective Adsorbents. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 1st ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2017; pp. 109–138.
- [18] I. Hajdu, M. Bodnár, Z. Csikós, S. Wei, L. Daróczy, B. Kovács, Z. Győri, J. Tamás, J. Borbély, Combined nano-membrane technology for removal of lead ions. *J. Membr. Sci.* 2012, 409, 44–53.
- [19] L.A. Malik, A. Bashir, A. Qureshi, A.H. Pandith, Detection and removal of heavy metal ions: A review. *Environ. Chem. Lett.* 2019, 17, 1495–1521.
- [20] Y. Gadelhak, S.H.M. Hafez, H.F.M. Mohamed, E.E. Abdel-Hady, R. Mahmoud, Nanomaterials-modified disposable electrodes and portable electrochemical systems for heavy metals detection in wastewater streams: A review. *Microchem. J.* 2023, 193, 109043.
- [21] J.E. Madhusree, S.S. Mal, Polyoxometalate-based materials for the effluent treatment of removing heavy metals in the water pollutants: mini review. *Appl Nanosci* 2023, 13, 5449–5457

- [22] L.A. Malik, A.H. Pandith, A. Bashir, A. Qureashi, T. Manzoor, Studies on a glutathione coated hollow ZnO modified glassy carbon electrode; a novel Pb(ii) selective electrochemical sensor. *RSC Adv.* 2021, 11, 18270–18278.
- [23] T.L. Nguyen, V.H. Cao, T.H.Y. Pham, T.G. Le, Platinum nanoflower-modified electrode as a sensitive sensor for simultaneous detection of lead and cadmium at trace levels. *Hindawi J. Chem.* 2019, 2019, 6235479.
- [24] M.Y. Pudza, Z.Z. Abidin, S. Abdul-Rashid, et al. Selective and simultaneous detection of cadmium, lead and copper by tapioca-derived carbon dot–modified electrode. *Environ Sci Pollut Res* 202, 27, 13315–13324.
- [25] H. Xing, J. Xu, X. Zhu, X. Duan, L. Lu, W. Wang, Y. Zhang, T. Yang, Highly sensitive simultaneous determination of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II) ions on N-doped graphene modified electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2016, 760, 52–58.
- [26] B. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana, I. Singh, A Review on Various Electrochemical Techniques for Heavy Metal Ions Detection with Different Sensing Platforms. *Biosens. Bioelectron.* 2017, 94, 443–455.
- [27] L. Cui, J. Wu, H. Ju, Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials. *Biosens. Bioelectron.* 2015, 63, 276–286.
- [28] R. Manikandan, T. Rajarathinam, S. Jayaraman, H.-G. Jang, J.-H. Yoon, J. Lee, H. Paik, S.-C. Chang, Recent advances in miniaturized electrochemical analyzers for hazardous heavy metal sensing in environmental samples, *Coord. Chem. Rev.* 499 (2024), 215487.

[29] P. Dey, M. Kaur, A. Khajuria, D. Kaur, M. Singh, H. K. Alajangi, R. P. Barnwal, (2023). Heavy metal ion detection with Nano-Engineered Materials: Scaling down for precision. *Microchemical Journal*, 109672.

[30] Rapport Emerson Automation Solutions Electrochemical vs. Semiconductor Gas Detection—A Critical Choice, 00870-0200-4928, Rev AA, 2019. Disponible en ligne: <https://emersonexchange365.com/products/measurement-instrumentation/f/analytical-discussions-questions/7791/electrochemical-vs-semiconductor-gas-detection-a-critical-choice> (consulté le 20 Décembre 2023).

[31] P. Fabry « Concepts de base sur les capteurs électrochimiques », *L'actualité chimique*, no 280-281, p. 96, 2004.

[32] V. Malesys, Fabrication et caractérisation de dispositifs à base de graphène, graphène-fluoré et d'hétérostructures graphène/nitride de bore en vue d'applications à des capteurs de gaz. 2023. Thèse de doctorat. Université de Haute Alsace-Mulhouse.

[33] N. R Stradiotto, H. Yamanaka, M.V.B. Zanoni, Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.* 2003, 14, 159–173.

## *Chapitre II*

*Propriétés et méthodes de caractérisations du Chitosane*

## II.1. Introduction

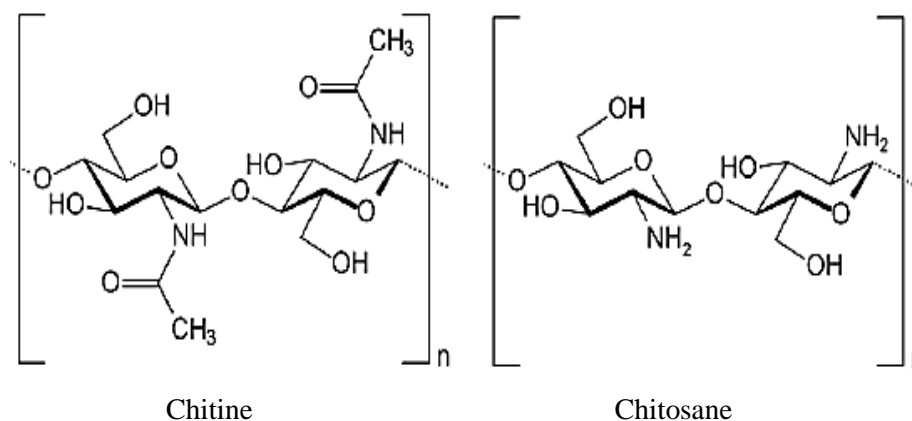
Les procédés de traitement des effluents industriels et urbains (contenant des charges minérales et/ou organiques) mettent en jeu différentes stratégies en fonction de la nature des contaminants (ions métalliques, colorants, composés pharmaceutiques, etc.), l'intérêt à les recycler (et/ou à valoriser les sous-produits du traitement), et leur toxicité.

### II.1.1. Structure et propriétés du chitosane

Le chitosane est un polymère biodégradable, d'origine naturelle, composé d'unités de glucosamine liées par des liaisons glucosidiques, il est obtenu par la désacétylation de la chitine qui constitue un des polysaccharides les plus abondants dans la nature.

La structure chimique de la chitine et du chitosane est représentée sur la Figure I.1, où l'on constate que leurs structures se distinguent par la présence d'un groupement acétamide pour la chitine et un groupement amine pour le chitosane en position C-2. La présence de groupes fonctionnels réactifs ainsi que le caractère polysaccharidique de ces biopolymères leur permettent de subir diverses modifications chimiques [1,2]. Les groupements hydroxyles en position C-3 et C-6 et le groupement amine réactif en position C-2 confèrent au chitosane une réactivité chimique élevée [3].

De par les propriétés physico-chimiques et biologiques uniques de la chitine et du chitosane, et la disponibilité et l'abondance de la matière première pour la production, ces biopolymères se prêtent à des applications multiples notamment en médecine, en agriculture et dans l'industrie alimentaire [4-6].



**Figure. II.1.** Structure chimique de la chitine et du chitosane.

La chitine se différencie du chitosane par le degré d'acétylation (DA) [7] qui représente le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales, La frontière entre chitosane et chitine correspond à un DA de 50 %, si le DA est inférieur à 50 %, il s'agit alors du chitosane.

À l'état solide, le chitosane est un polymère semi-cristallin présentant plusieurs polymorphes [8-10]. La structure cristalline du chitosane dépend considérablement de son processus de désacétylation et de la forme polymorphe ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) de la chitine [11].

### II.1.2. Les sources du chitosane

Les sources du chitosane les plus fréquemment citées dans la littérature sont les carapaces des crevettes et les crabes [12-14]. D'autres espèces sont également rapportées dans la littérature, à savoir le homard [15], l'écrevisse [16] et des huîtres [17]. Généralement, les crustacés marins représentent la principale source de chitosane, ceux-ci étant dépendants de la saison et de l'industrie de la pêche, peuvent entraîner des coûts élevés. Une alternative au chitosane d'origine marine consiste à s'intéresser aux insectes. Récemment, plusieurs recherches ont montré le potentiel considérable des insectes comme source prometteuse de chitosane [18-20].

Le chitosane des insectes est facilement disponible en raison de leur taux de reproduction rapide et leur résistance aux changements de leur écosystème. Le rendement en chitosane des insectes est également plus élevé que celui des crustacés marins.

### **II.1.3. Les propriétés physico-chimiques du chitosane**

Le chitosane se distingue de la majorité des autres polysaccharides, typiquement acides, par sa nature hautement basique, il a la capacité de chélater divers ions métalliques. La proportion relative de chitosane détermine le degré d'acétylation, qui contrôle de nombreuses propriétés du polymère telles que la solubilité ainsi que le comportement acide-base.

Les propriétés du chitosane dépendent de leurs caractéristiques physicochimiques, notamment la solubilité, le degré de désacétylation, la viscosité et la masse moléculaire.

#### **II.1.3.1. Solubilité du chitosane**

Lors du processus de la désacétylation de la chitine pour l'obtention du chitosane, certains fragments N-acétylglucosamine sont convertis en unités glucosamine. La teneur en groupements  $-NH_2$  protonés dans la structure du chitosane explique sa solubilité dans les milieux aqueux acides en raison de son pKa (6.5), déterminée par les travaux de Alain Domard [21] qui a observé que, indépendamment de son contenu en acétyl, le pKa du groupe  $NH_3^+$  reste égal à 6.5. Le chitosane devient soluble [22], lorsqu'environ la moitié des groupes aminés a été protonée.

#### **II.1.3.2. Degré de désacétylation**

Le degré de désacétylation (DD%) représente le nombre d'amines libres (unités glucosamines) présentes dans la chaîne du chitosane, c'est un paramètre clé qui détermine la nature du biopolymère (chitine ou chitosane) et les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane. Plusieurs méthodes permettant la détermination du degré de désacétylation ont été élaborées, telles que le titrage pH-métrique, l'analyse élémentaire [23],

la spectroscopie infrarouge [24], la spectroscopie ultraviolette-visible [25] et la spectroscopie RMN [26,27].

### **II.1.3.3. Masse moléculaire du chitosane**

La masse moléculaire est une propriété importante des biopolymères, la valeur de la masse molaire est associée à l'état physico-chimique des polymères [28] et détermine les propriétés rhéologiques telles que l'élasticité et la viscosité. La masse moléculaire (MM) du chitosane dépend du nombre d'unités monomères qu'il renferme. La masse moléculaire du chitosane varie généralement de 20 à 1200 kDa [29] et peut être déterminée expérimentalement avec un viscosimètre ou par la chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

### **II.1.3.4. Viscosité du chitosane**

La viscosité du chitosane dépend de son degré d'acétylation, plus les groupements amines libres sont nombreux et plus le chitosane est soluble, et donc sa viscosité est plus importante [30]. La masse moléculaire est un facteur pouvant influencer significativement la viscosité du chitosane [31]. La viscosité dépend également de la concentration du chitosane, de la température et du pH.

### **II.1.3.5. Applications des nanomatériaux à base de chitosane**

En comparaison avec d'autres polysaccharides, le chitosane a attiré une attention particulière dans le domaine du traitement des eaux [32-35] en raison de la présence d'un grand nombre de groupes -NH<sub>2</sub> et -OH. Ce biopolymère offre de vastes possibilités structurelles pour des modifications chimiques, ce qui conduit à l'apparition de nouvelles propriétés pouvant être exploitées dans divers domaines tels que les biocapteurs, l'emballage alimentaire et la médecine [36]. Plusieurs dérivés du chitosane ont été exploités pour l'adsorption sélective des ions métalliques en greffant de nouveaux groupes fonctionnels sur le squelette du chitosane.

Cette modification chimique entraîne une variation de la plage de pH optimale pour l'adsorption des métaux, visant à accroître la sélectivité pour les métaux ciblés. Le chitosane a été déjà utilisé pour l'élimination d'ions métalliques lourds tels que Cu(II), Cd(II), Zn(II), et Pb(II), notamment en association avec l'acide polyaspartique, un nouvel agent chélateur reconnu pour son efficacité dans le traitement des effluents d'eaux usées [37,38].

## **II.2. Méthodes d'analyse**

### **II.2.1. Spectroscopie infrarouge**

#### **II.2.1.1. Principe fondamental de la spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui repose sur l'étude de l'absorption du rayonnement infrarouge par un échantillon. Elle est fréquemment employée dans les laboratoires d'analyse pour la caractérisation physico-chimique des matériaux organiques. En détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon en identifiant les bandes d'absorption spécifiques présentes dans un spectre. En pratique, les interprétations reposent largement sur des bibliothèques de spectres qui sont bien fournies et régulièrement mises à jour dans le domaine des composés organiques.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) constitue une variante particulière de la spectroscopie infrarouge. Contrairement aux spectromètres infrarouges dispersifs classiques, qui décomposent la lumière incidente en ses composants spectraux et mesurent chaque composant individuellement, la méthode FTIR donne toutes les fréquences lumineuses simultanément. Le spectre IR est ensuite obtenu grâce à une opération mathématique connue sous le nom de transformation de Fourier.

### II.2.1.2. Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge

Généralement, le spectromètre infrarouge présente une configuration à double faisceau, comme montré sur la Figure II.2. Le premier faisceau est destiné à recevoir l'échantillon à analyser, tandis que le second est dédié à la référence. Les signaux provenant de chaque faisceau sont ensuite combinés. Puis, un dispositif dispersif, tel qu'un prisme ou un réseau, sépare les différentes longueurs d'onde présentes, dont l'intensité est ensuite mesurée par un détecteur.

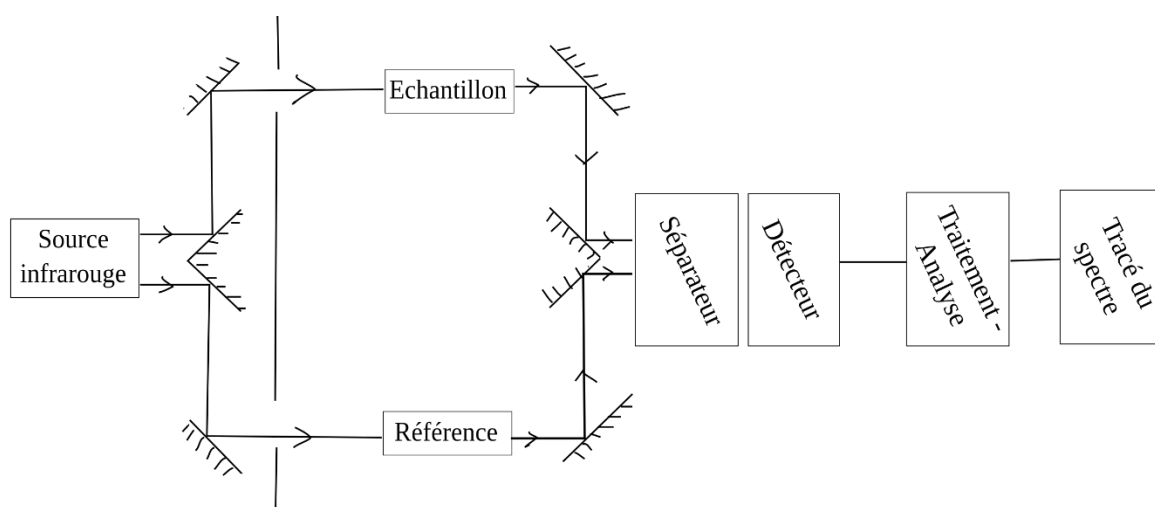


Figure. II.2. Schéma classique d'un spectromètre infrarouge.

### II.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) représente une méthode couramment employée dans l'analyse des propriétés interfaciales, couvrant un large éventail d'applications allant de la biochimie à la science des semi-conducteurs. Cette technique se révèle particulièrement efficace pour étudier les processus de bio-reconnaissance à la surface des électrodes, permettant l'acquisition de données cinétiques et mécanistiques sur une variété de systèmes électrochimiques. La mesure de l'impédance peut s'effectuer selon diverses approches, notamment en onde continue ou par transformée de Fourier.

Dans les domaines de la biochimie et de la biophysique, la spectroscopie d'impédance est employée pour caractériser les bicouches lipidiques supportées sur support solides, ainsi que pour explorer leur stabilité et leur transport ionique.

### **II.2.2.1. Principe fondamental de la spectroscopie d'impédance**

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'un signal électrique alternatif de faible amplitude à une électrode immergée dans un électrolyte. Ce signal est généralement balayé sur une plage de fréquences allant de quelques milli hertz à plusieurs mégahertz. La réponse du système est ensuite mesurée sous forme d'impédance, qui est la résistance au passage du courant alternatif. L'impédance totale se compose de deux composantes principales : la résistance (R) et la réactance (X), cette dernière pouvant être inductive (L) ou capacitive (C).

### **II.2.2.2. Procédures expérimentales**

La procédure expérimentale de la spectroscopie d'impédance électrochimique implique la réalisation de mesures d'impédance sur le système d'intérêt en fonction de la fréquence du signal alternatif appliqué. Ces mesures sont généralement effectuées en utilisant un équipement spécifique tel qu'un analyseur d'impédance électrochimique. Les données obtenues sont ensuite analysées en utilisant des modèles mathématiques tels que les circuits électriques équivalents pour extraire des informations sur les propriétés électrochimiques du système étudié.

### **II.2.2.3. Applications**

La spectroscopie d'impédance électrochimique trouve des applications dans divers domaines de recherche et d'ingénierie. Parmi les plus importantes, on peut citer :

- ✓ Étude de la corrosion : Pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux métalliques et étudier l'efficacité des revêtements protecteurs.

- ✓ Batteries et dispositifs de stockage d'énergie : Pour caractériser les propriétés des électrolytes, évaluer la stabilité des interfaces électrode/électrolyte et optimiser les performances des batteries.
- ✓ Capteurs électrochimiques : Pour analyser la cinétique des réactions chimiques à l'interface électrode/électrolyte et améliorer la sensibilité des capteurs.
- ✓ Biologie et biotechnologie : Pour étudier les processus électrochimiques impliqués dans la biosynthèse, la bio électrochimie et le développement de dispositifs de détection biologique.

#### **II.2.2.4. Avantages et Limitations**

La spectroscopie d'impédance électrochimique présente plusieurs avantages, notamment sa non-invasivité, sa haute sensibilité et sa capacité à fournir des informations détaillées sur les propriétés électrochimiques des systèmes étudiés. Cependant, elle peut être limitée par la complexité des modèles utilisés pour interpréter les données et par les conditions expérimentales qui peuvent affecter la précision des mesures.

#### **II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

Au cours des trois dernières décennies, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a gagné en popularité pour la modélisation et la simulation des systèmes chimiques, qu'ils soient moléculaires ou périodiques. Initialement sujette à des débats et des controverses parmi les théoriciens, la DFT a finalement été reconnue comme une méthode à part entière. L'attribution du prix Nobel de 1998 à Walter Kohn (partagé avec John Pople) pour son rôle majeur dans le développement de la DFT a largement contribué à sa diffusion, en faisant un outil indispensable pour la simulation et l'explication du comportement des matériaux, comme en témoigne le grand nombre de publications qui la citent dans la littérature scientifique.

Actuellement, la DFT est intégrée dans la plupart des logiciels de chimie quantique, et les recherches récentes se concentrent sur le développement de nouvelles fonctionnelles plus précises pour améliorer la description des propriétés énergétiques, géométriques et électroniques des matériaux. L'idée centrale de la DFT est de simplifier les calculs en remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , qui dépend de seulement trois variables spatiales ( $x, y, z$ ). Cette approche permet de déterminer les observables d'un système quantique à son état fondamental en utilisant uniquement la densité électronique, plutôt que de manipuler une fonction d'onde dépendant de  $3N$  variables.

Selon ce principe, l'énergie totale d'un système dépend uniquement de sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n_e \dots\dots\dots (II.1)$$

- $\rho(\mathbf{r})$  exprime la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume  $d\mathbf{r}$ ,
- $n_e$  représente le nombre total des électrons du système,

La DFT est largement utilisée pour modéliser des réactions chimiques, concevoir des matériaux et prédire des propriétés spectroscopiques, car elle offre un bon compromis entre précision et ressources computationnelles.

### II.3.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La densité électronique étant maintenant la variable de base, l'énergie devient une fonction de cette densité, notée  $E[\rho]$ . Ainsi, l'énergie totale des électrons se décompose en différentes fonctionnelles, incluant les énergies cinétique et potentielle associées à l'interaction entre les électrons et les noyaux, ainsi qu'à l'interaction électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \dots\dots\dots (II.2)$$

Les fondements modernes de la DFT ont été reformulés par Hohenberg et Kohn en 1964 [39], puis par Kohn et Sham en 1965 [40].

#### ✓ *Principe de Hohenberg-Kohn*

Ce principe stipule que la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace permet de déterminer complètement l'énergie fondamentale d'un système polyélectronique ainsi que toutes ses autres propriétés, Hohenberg et Kohn ont développé une nouvelle fonctionnelle universelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$ . Ils ont démontré établi que l'énergie du système est minimale lorsque la densité électronique correspond à celle de l'état fondamental. Ainsi, la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho(\mathbf{r})]$  est conforme au principe variationnel.

#### ✓ *Théorème de Kohn-Sham*

En 1965, Kohn et Sham ont introduit une approche qui implique un système fictif de  $N$  électrons indépendants, partageant la même densité que le système réel d'électrons en interaction. La résolution de l'équation de Schrödinger dans ce cadre fait appel à des fonctions d'espace monoélectroniques orthonormales connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham. La densité du système fictif est alors exprimée comme une somme de probabilités monoélectroniques. Cette méthode permet une première estimation de l'énergie cinétique électronique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est attribuée au terme restant inconnu, à savoir l'énergie d'échange et de corrélation  $Exc[\rho(\mathbf{r})]$ , qui intervient dans l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

## II.3.2. Les principales fonctionnelles de la DFT

### II.3.2.1. Fonctionnelles de l'énergie cinétique locale (LDA)

Cette fonctionnelle approxime l'énergie cinétique en fonction de la densité électronique locale. Elle est simple mais peut être précise pour certains systèmes.

### II.3.2.2. Fonctionnelles de gradient généralisé (GGA)

Les fonctionnelles GGA tiennent compte des gradients de densité électronique en plus de la densité elle-même, améliorant ainsi la description des liaisons chimiques et des réactions. La fonctionnelle GGA désignée par l'acronyme PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) est largement utilisée en chimie théorique [41].

### II.3.2.3. Fonctionnelles méta-GGA

Les fonctionnelles méta-GGA comportent des dérivées d'ordre supérieur de la densité électronique, permettant une description plus précise des systèmes fortement corrélés et des réactions chimiques.

### II.3.2.4. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides, intègrent un pourcentage d'échange Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham, offrant ainsi une meilleure description des interactions électroniques. Les fonctionnelles hybrides visent à corriger l'erreur de *self-interaction* (interaction de l'électron avec lui-même) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. [42]

---

## II.4. Méthodes de caractérisation électroanalytique

Les techniques électroanalytiques sont les outils utilisés en chimie électroanalytique pour identifier et quantifier l'analyte en se basant sur les signaux générés par les processus d'oxydation / réduction, d'adsorption / désorption et d'incorporation / exclusion ; réalisés sur l'interface électrode-solution.

### II.4.1. Techniques voltamétriques :

Le groupe de techniques électroanalytiques le plus largement utilisé est *la voltamétrie*. La voltampérométrie se présente par la mesure du courant (I) circulant sur une électrode en fonction du potentiel (E) et du temps (t), elle est considérée comme une fonction  $I = f(E, t)$  [43] dont le graphique est appelé voltamogramme. La fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail pour conduire la réaction électrochimique représente le facteur de distinction des techniques utilisées en voltampérométrie [44]. Quelques techniques voltampérométriques sont présentées ci-dessous :

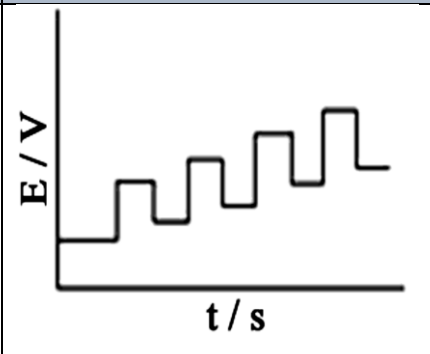
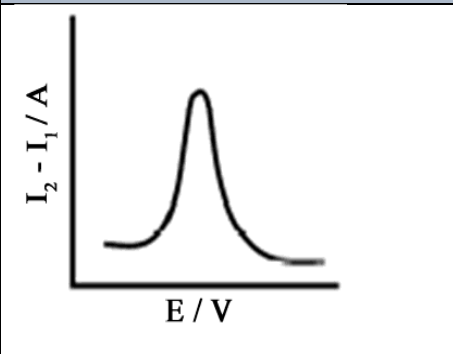
### II.4.2. Voltamétrie par impulsions (pulse voltammetry)

C'est dans les années 1950 Barker et Jenkin développés ont les techniques voltampérométriques à impulsions [45]. L'application d'une impulsion à une électrode entraîne une augmentation de la sensibilité sous l'effet d'une maximisation du flux et en réduisant l'épaisseur de la couche de diffusion [46]. Parmi les différentes techniques d'impulsion on trouve ceux appliqués dans ce travail sont :

#### II.4.2. 1. Voltamétrie à impulsions différentielles (Differential Pulse Voltammetry)

La voltamétrie à impulsions différentielles (DPV) consiste en impulsions de faible amplitude fixe superposées au potentiel linéaire. Un potentiel de rampe ou d'escalier est appliqué à l'électrode [47] (figure II.3). Le courant est mesuré immédiatement avant chaque changement de potentiel, et la différence de courant est tracée en fonction du potentiel.

En échantillonnant le courant juste avant que le potentiel ne soit modifié. Le profil en forme de pic obtenu est appelé voltamogramme à impulsions différentielles (Fig. II.3). La DPV est 10 à 100 fois plus sensible que le CV. Le courant de crête ( $I_p$ ) est proportionnel à la concentration de l'analyte [48]. Les systèmes réversibles fournissent des pics étroits et symétriques, tandis que les systèmes irréversibles génèrent des pics plus larges avec une sensibilité moindre.

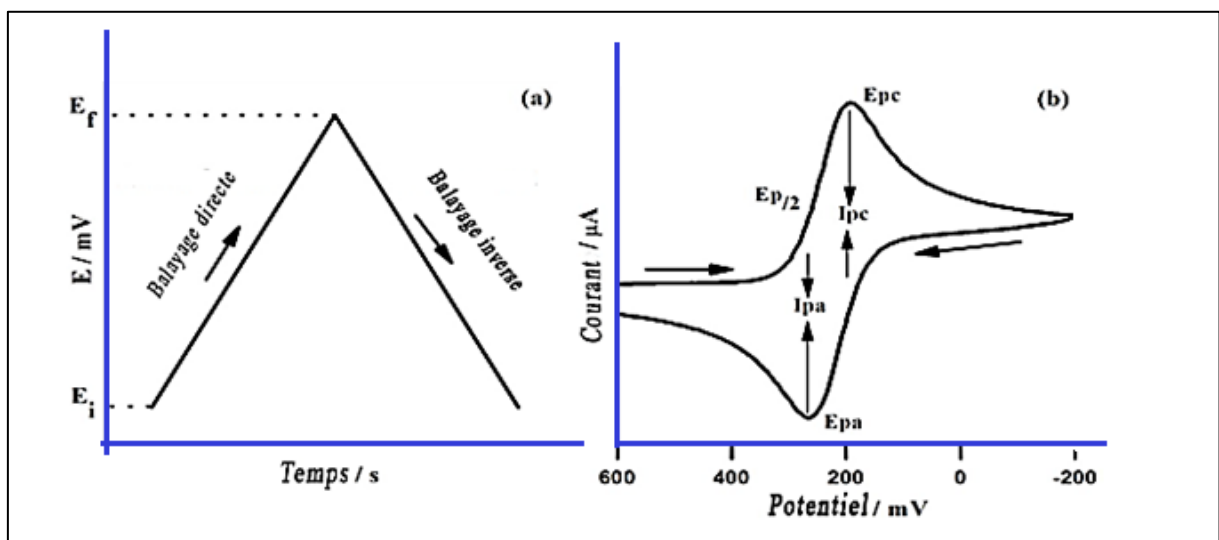
Technique	Forme d'onde d'Excitation	Forme de réponse de courant
Voltamétrie à impulsions différentielles (DPV)		

**Figure. II.3.** Signaux d'excitation pour les techniques d'impulsions et les comportements (I-E) en sortie.

#### II.4.2. 2. Voltamétrie cyclique (cycle voltammetry CV)

Le (CV) est la technique électroanalytique la plus polyvalente et la plus utilisée pour la caractérisation des espèces électroactives. Habituellement, le CV est la première expérience à mener dans une étude électrochimique. La popularité du CV réside dans sa capacité à fournir la thermodynamique et la cinétique des processus rédox sous une forme facile à obtenir et à interpréter [49, 50]. Le CV nous permet de localiser rapidement le potentiel rédox d'une espèce électroactive. Il a été rapporté pour la première fois en 1938 et décrit théoriquement par Randles et Ševčík [51, 52]. En CV, le potentiel de contrôle appliqué sur l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) s'appelle le signal d'excitation, est une forme d'onde triangulaire ( $E/t$ ) (Fig. II.4.a) dans laquelle le potentiel de l'électrode a été balayé de  $E_{initiale}$  à  $E_{finale}$ ,

la direction de balayage a été inversée au potentiel de commutation ( $E_f$ ) à une vitesse de balayage ( $v$ ) constante. Les limites de potentiel doivent être choisies de telle manière qu'à  $E_i$ , il n'existe aucune activité électrochimique et qu'à  $E_f$ , la réaction soit contrôlée par le transport de masse. Le courant mesuré au cours de ce processus est tracé en fonction du potentiel appliqué et le résultat est appelé voltamogramme cyclique. La (Fig.II.4.b) montre un voltamogramme cyclique typique obtenu pour un système électrochimique réversible.



**Figure II.4.** (a) Signal de potentiel d'excitation utilisé pour CV  
(b) Réponse typique de CV pour un système électrochimiquement réversible.

---

Références bibliographiques

- [1] F.A. Razmi, N. Ngadi, S. Wong, I.M. Inuwa, L.A. Opotu, Kinetics, thermodynamics, isotherm and regeneration analysis of chitosan modified pandan adsorbent. *J. Clean. Prod.* 2019, 231, 98–109.
- [2] Q. Chen, Y. Qi, Y. Jiang, W. Quan, H. Luo, K. Wu, S. Li, Q. Ouyang, Progress in Research of Chitosan Chemical Modification Technologies and Their Applications. *Mar. Drugs.* 2022, 20, 536.
- [3] M. Rajiv Gandhi, S. Meenakshi, Preparation of amino terminated polyamidoamine functionalized chitosan beads and its Cr (VI) uptake studies. *Carbohydr. Polym.* 2013, 91, 631–637.
- [4] N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, G. Torri, G. Crini, Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. *Environ. Chem. Lett.* 2019, 17, 1667–1692.
- [5] W. Sun, M.H. Shahrajabian, S.A. Petropoulos, M. Shahrajabian, developing sustainable agriculture systems in medicinal and aromatic plant production by using chitosan and chitin-based biostimulants. *Plants* 2023, 12, 2469.
- [6] P. Cazón, M. Vázquez, Applications of chitosan as food packaging materials. In *Sustainable Agriculture Reviews 36: Chitin and Chitosan: Applications in Food, Agriculture, Pharmacy, Medicine and Wastewater Treatment*; G. Crini, E. Lichtfouse, Eds; Sustainable Agriculture Reviews; Springer: Cham, Switzerland, 2019; pp. 81–123. ISBN 978-3-030-16581-9.
- [7] Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gao, X. Zhang, Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydr Res* 2005, 340, 1914–1917.

- [8] Y.G. Baklagina, V.V. Klechkovskaya, S.V. Kononova, V.A. Petrova, D.N. Poshina, A.S. Orekhov, Y.A. Skorik, Polymorphic Modifications of Chitosan. *Crystallogr. Rep.* 2018, 63, 303–313.
- [9] K. Ogawa, T. Yui, M. Miya, Dependence on the preparation procedure of the polymorphism and crystallinity of chitosan membranes. *Biosci Biotech Biochem* 1992, 56, 858–862.
- [10] J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, P. Stepnowski, Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Mar. Drugs* 2010, 8, 1567–1636.
- [11] K. Ogawa, T. Yui, M. Miya, Dependence on the preparation procedure of the polymorphism and crystallinity of chitosan membranes. *Biosci Biotech Biochem* 1992, 56, 858–862.
- [12] S. Kumari, S.H.K. Annamareddy, S. Abanti, P.K. Rath, Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 104, 1697–1705.
- [13] Y. Lee, H.W. Kim, Y.H. Brad Kim, New route of chitosan extraction from blue crabs and shrimp shells as flocculants on soybean solutes. *Food Sci. Biotechnol.* 2017, 27, 461–466.
- [14] S.G. Kou, L.M. Peters, M.R. Mucalo, Chitosan: A review of sources and preparation methods. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 169, 85–94.
- [15] B. Arasukumar, G. Prabakaran, B. Gunalan, M. Moovendhan, Chemical composition, structural features, surface morphology and bioactivities of chitosan derivatives from lobster (*Thenus unimaculatus*) shells. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 135, 1237–1245.

- [16] C Burgos-Díaz, M. Opazo-Navarrete, J.L. Palacios, T Barahona, Y. Mosi-Roa, F. Anguita-Barrales, M. Bustamante, Synthesis of New Chitosan from an Endemic Chilean Crayfish Exoskeleton (*Parastacus pugnax*): Physicochemical and Biological Properties. *Polymers* 2021, 13, 2304.
- [17] D.R. Sahoo, T. Biswal, S. Acharya, Synthesis, characterization and biomedical applications of Poly (methyl methacrylate)/Chitosan (derived from oyster shell powder). *Mater Today Proc.* 2022, 112, 1–5.
- [18] K. Mohan, A.R. Ganesan, T. Muralisankar, R. Jayakumar, P. Sathishkumar, V. Uthayakumar, R. Chandirasekar, N. Revathi, Recent insights into the extraction, characterization, and bioactivities of chitin and chitosan from insects. *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 105, 17–42.
- [19] T. Hahn, E. Tafi, A. Paul, R. Salvia, P. Falabella, S. Zibek, Current state of chitin purification and chitosan production from insects. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020, 95, 2775–2795.
- [20] J. Ma, Y. Faqir, C. Tan, G. Khaliq, Terrestrial insects as a promising source of chitosan and recent developments in its application for various industries. *Food Chem.* 2022, 373, 131407.
- [21] A. Domard, pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: Application to Cu II- polymer interactions. *Int. J. Biol. Macromol.* 1987, 9, 98–104.
- [22] M. Rinaudo, G. Pavlov, J. Desbrières, Solubilization of Chitosan in Strong Acid Medium. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 1999, 5, 267–276.

- [23] Z.M dos Santos, A.L.P.F. Caroni, M.R. Pereira, D.R. da Silva, J.L.C Fonseca, Determination of deacetylation degree of chitosan: A comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. *Carbohydr. Res.* 2009, 344, 2591–2595.
- [24] A. Baxter, M. Dillon, K.D. Taylor, G.A.F. Roberts, Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *Inter J Biolog Macromol* 1992, 14, 166–169.
- [25] S. Aiba, Studies on chitosan: 1. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan by ultraviolet spectrophotometry and gel permeation chromatography. *Int. J. Biol. Macromol.* 1986, 8, 173–176.
- [26] A. Hirai, H. Odani, A. Nakajima, Determination of degree of deacetylation of chitosan by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Polym. Bull.* 1991, 26, 87–94.
- [27] M.R. Kasaai, Determination of the degree of N-acetylation for chitin and chitosan by various NMR spectroscopy techniques: A review. *Carbohydr Polym* 2010, 79, 801–810.
- [28] R. Román-Doval, S.P. Torres-Arellanes, A.Y. Tenorio-Barajas, A. Gómez-Sánchez, A.A. Valencia-Lazcano, Chitosan: Properties and Its Application in Agriculture in Context of Molecular Weight. *Polymers* 2023, 15, 2867.
- [29] S.N. Kulikov, S.N. Chirkov, A.V. Il'Ina, S.A. Lopatin, V.P. Varlamov, Effect of the molecular weight of chitosan on its antiviral activity in plants. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2006, 42, 200–203.
- [30] R.H. Chen, M.L. Tsaih, Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 1998, 23, 135–141.

- [31] H.T.H. Nguyen, T.N. Tran, A.C. Ha, P.D. Huynh, Impact of deacetylation degree on properties of chitosan for formation of electrosprayed nanoparticles. *Hindawi J. Nanotechnol.* 2022, 2022, 2288892.
- [32] P.C. Mishra, M. Islam, R.K. Patel, Removal of lead (II) by chitosan from aqueous medium. *Sep. Sci. Technol.* 2013, 48, 1234–1242.
- [33] H. Gul Zaman, L. Baloo, R. Pendyala, Application in the optimization of Pb (II) adsorption by chitosan from produced water by using response surface methodology. *Int J Environ Sci Technol*, 2022, 1–12.
- [34] J.R. Rangel-Mendez, R. Monroy-Zepeda, E. Leyva-Ramos, P.E. Diaz-Flores, K. Shirai, Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *J. Hazard. Mater.* 2009, 162, 503–511.
- [35] D. Asandei, L. Bulgariu, E. Bobu, Lead (II) Removal from Aqueous Solutions by Adsorption onto Chitosan. *Cellul. Chem. Technol.* 2009, 43, 211–216.
- [36] S.K. Shukla, A.K. Mishra, O.A. Arotiba, B.B. Mamba, Chitosan-based nanomaterials: A state of the art review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2013, 59, 46–58.
- [37] D. Kolodynska Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid. *Chem Eng J.* 2011, 173, 520–529.
- [38] T. Liu, H. Chen, X. Tan, & A. Lin, Efficient removal of Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions with polyaspartic acid: Influencing factors and mechanism analysis. *Chemical Engineering Science* 2024, 287, 119726.
- [39] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864–B871.

- 
- [40] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133–A1138.
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.
- [42] A.D. Becke, « Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange », *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1993, p. 5648 ([ISSN 0021-9606, DOI 10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913)),
- [43] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2nd ed., 2001, John Wiley & Sons, Inc.
- [44] J. Barek, A.C. Fogg, A. Muck, J. Zima, (2001), *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31: 291.
- [45] G.C. Barker, I.L. Jenkins, (1952), *Analyst*, 77: 685.
- [46] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Instrumental Analysis*, 6th ed., 2010; Cengage Learning India Pvt. Ltd., Chap 25.
- [47] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, 2nd ed., 2011, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Chap 9.
- [48] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed., 2010, Wiley-VCH, Chap 3.
- [49] W.R. Heineman, P.T. Kissinger, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., 1996; Marcel Dekker, Chap 3.
- [50] M. Noel, K.I. Vasu, *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, 1st ed., 1990, Oxford and IBH publishing Co. Pvt. Ltd., Chap 3.
- [51] J.E.B. Randles, (1948), *Trans. Faraday Soc.*, 44: 327.
- [52] A. Ševčík, *Coll. Czech. (1948), Chem. Commun.*, 13: 349.

## *Chapitre III*

### *Préparation des électrodes modifiées à base de chitosane*

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous examinons le comportement des capteurs électrochimiques élaborés à partir de chitosane, ainsi que du chitosane fonctionnalisé avec TiO<sub>2</sub> et NiO, en vue de détecter les ions plomb Pb<sup>2+</sup> présents dans les eaux usées industrielles.

Les caractéristiques de détection de nos capteurs, à base de chitosane et de chitosane fonctionnalisé, sont discutées et comparées avec des travaux similaires récemment publiés dans la littérature.

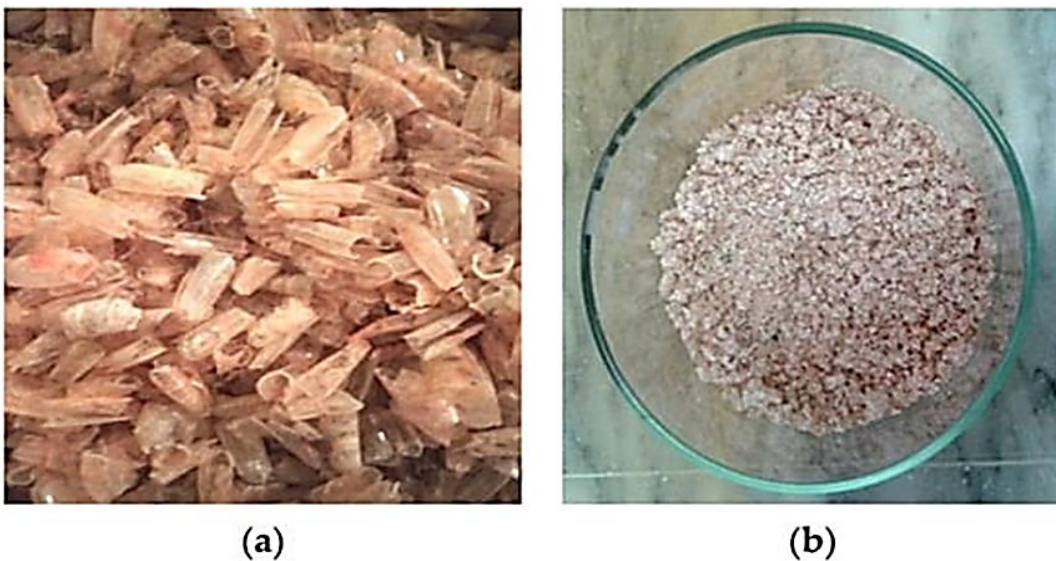
### III.2. Matériaux et méthodes

#### III.2.1. Produits chimiques et réactifs

Le chitosane est extrait des coquilles de crevettes *Parapenaeus longirostris* (Figure III.1.a), collectées dans les restaurants de poissons locaux à Skikda (Algérie), par un processus chimique suivant le protocole de Benhabiles et al. [1]. Les produits chimiques du laboratoire Prolabo utilisés pour le processus de préparation du chitosane sont l'acide chlorhydrique (HCl 36 %), l'hydroxyde de sodium (NaOH, 99 %) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 %). L'acide acétique (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et l'oxyde de nickel (II) (achetés chez Sigma-Aldrich) ont été utilisés pour la fonctionnalisation du chitosane. Pour fabriquer les pâtes de carbone, de la poudre de graphite de haute qualité avec une taille de maille de 325 (fournie par Asbury Carbons), et de l'huile de paraffine avec un niveau de pureté de 99 % ont été utilisées. Aucun traitement n'a été appliqué sur aucun des composés avant leur utilisation. Dans chacun des tests, de l'eau distillée a été utilisée tout au long des processus de préparation et d'analyse.

### III.2.2. Préparation et caractérisation du chitosane

Les déchets de crevettes ont été préparés pour une utilisation en premier lieu en retirant leurs pattes et leurs antennes, puis en les lavant plusieurs fois à l'eau chaude à 70 °C pour éliminer tout résidu organique, et enfin en les séchant à l'air pendant toute une nuit (Figure III.1.a). Finalement, les échantillons de déchets ont été réduits à une consistance poudreuse en les broyant dans un mortier et un pilon en porcelaine (Figure III.1.b).



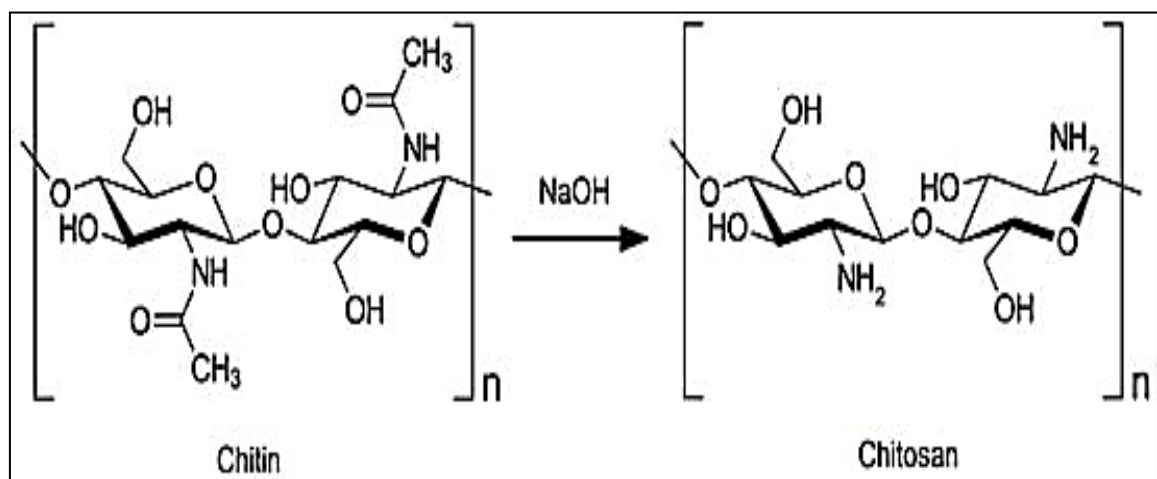
**Figure III.1.** Crevettes *Parapenaeus longirostris* : (a) Carapaces et (b) Poudre

Le processus de préparation comprend quatre étapes : tout d'abord, la déprotéinisation est obtenue dans une solution d'hydroxyde de sodium (2,5 N, NaOH) avec un rapport solvant/solide (v/p) de 10/1 mL.g<sup>-1</sup> à 75 °C pendant 6 heures. Le produit est ensuite décanté sous vide, soigneusement lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur neutre (pH = 7) et est séché dans un four à 80 °C pendant 3 heures. La deuxième étape consiste en une déminéralisation par traitement acide pour éliminer le carbonate de calcium et le phosphate de calcium naturellement présents dans les coquilles de crevettes [2], dans laquelle nous avons utilisé l'acide chlorhydrique (1,7 N) avec un rapport solvant/solide de 10/1 mL.g<sup>-1</sup> à température ambiante pendant 6 heures. Le produit final, la chitine, est rapidement rincé à l'eau courante

de chitosane fonctionnalisé pour la détection de plomb (II) et cadmium (II)

avant d'être séché au four à 80 °C pendant 3 heures. La procédure suivante est appelée « décoloration », cette étape vise à éliminer les pigments de la chitine en utilisant divers réactifs tels que l'éther, l'éthanol, l'hypochlorite de sodium ou le peroxyde d'hydrogène. Dans notre protocole, le peroxyde d'hydrogène, avec une concentration de 30 %, a été employé à température ambiante pendant une période de 10 minutes. Ensuite, les échantillons ont été soigneusement lavés à l'eau du robinet pour éliminer toute impureté résiduelle et séchés au four à 80 °C pendant 3 heures. La dernière étape consiste en la désacétylation au moyen d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (à 50 %), avec un ratio solvant/solide de 10/1 mL.g<sup>-1</sup>, à température ambiante, pendant une durée de 48 heures. En procédant à l'élimination du groupe acétyle de la chitine à ce stade (Figure III.2), l'objectif était de transformer la chitine en chitosane.

Le chitosane, produit final, a été soumis à un processus de filtration, de lavage à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un filtrat neutre, puis séché à l'étuve à une température de 50 °C pendant toute la nuit.



**Figure III.2.** Transformation de la chitine en chitosane par désacétylation alcaline.

**II.2.3. Préparation du chitosane fonctionnalisée**

La fonctionnalisation du chitosane vise à améliorer ses propriétés, notamment électroniques, mécaniques et électrochimiques, afin de développer de nouveaux matériaux pour diverses applications [3]. En général, cette fonctionnalisation est obtenue par des traitements acides, car le chitosane n'est soluble que dans des solutions acides et ne se disperse pas facilement dans l'eau [4]. Dans cette étude, le chitosane a été placé dans 200 ml d'une solution d'acide acétique à 5% (v/v) pendant 24 heures pour former une suspension homogène. Les expériences ont été réalisées à température ambiante ( $22 \pm 2$  °C) avec une agitation constante ( $200 \text{ tr.min}^{-1}$ ). Ensuite, 10% (p/v) de la substance active X ( $X = \text{TiO}_2, \text{NiO}$ ) a été ajoutée progressivement pour être mélangée avec la suspension sous agitation constante. La durée de l'expérience est de 24 heures à température ambiante. Le mélange obtenu a ensuite été lavé plusieurs fois à l'eau distillée, filtré sous vide, et séché dans un four à 100 °C.

Le choix des deux oxydes métalliques  $\text{TiO}_2$  et  $\text{NiO}$  pour la fonctionnalisation du chitosane est basé sur leurs propriétés distinctes, telles que leur affinité de liaison avec des surfaces capables de subir une complexation, un échange ionique, et des interactions électrostatiques avec les ions plomb. De plus, leurs capacités catalytiques leur permettent de catalyser des réactions d'oxydoréduction impliquant des ions plomb, conduisant à des signaux amplifiés dans les méthodes de détection électrochimique. De plus, leur biocompatibilité et leur stabilité chimique les rendent adaptés à l'intégration avec le chitosane sans compromettre les propriétés globales du composite.

### III.2.4. Préparation des électrodes modifiées à base de chitosane

L'électrode à pâte de carbone (CPE) a été sélectionnée pour la préparation de nos électrodes à base de chitosane fonctionnalisé en raison de sa simplicité de fabrication et de son adaptation à la préparation d'électrodes modifiées avec des mélanges de différentes substances, conférant ainsi au matériau certaines propriétés caractéristiques [5].

Les électrodes sont élaborées en mélangeant 20 % en poids de chitosane fonctionnalisé et 70 % de poudre de graphite, avec de l'huile de paraffine en tant que liant, en utilisant un mortier et un pilon en agate pendant 30 minutes jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Ce rapport a été soigneusement sélectionné pour atteindre un équilibre optimal entre les propriétés de liaison améliorées du chitosane fonctionnalisé et la conductivité électrique de la poudre de graphite.

Le mélange synthétisé est ensuite introduit dans un tube en PVC de 12 cm de longueur. Le contact électrique est établi en faisant passer un fil de cuivre fin par l'extrémité opposée à travers la pâte. Les surfaces extérieures des électrodes ont été polies avec de l'alumine pour éliminer l'excès de matériau solidifié et obtenir une surface plane. Après le polissage, les électrodes ont été soigneusement rincées à l'eau distillée et séchées à l'air libre.

### III.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le degré de N-désacétylation (DD) des échantillons de chitosane a été déterminé selon la méthode de Sabnis et Block [6] en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 1600 dans la plage de fréquence de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le DD a été calculé en utilisant l'équation proposée par Baxter et al. [7] :

$$\text{DD} = 100 - [100 \times (A_{1655}/A_{3450}) / 1,33] \dots\dots\dots (\text{III.1})$$

Où DD est le degré de N-désacétylation et A1655 et A3450 sont les maximas d'absorbance du spectre infrarouge du chitosane à  $1655\text{ cm}^{-1}$  de la bande amide-I et à  $3450\text{ cm}^{-1}$  de la bande hydroxyle, respectivement. Le facteur 1,33 représente la valeur du rapport A1655/A3450 pour le chitosane entièrement N-acétylé [8,9].

### III.4. Mesures électrochimiques

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour la détection du plomb (II) sur les électrodes à base de chitosane ont été réalisées à température ambiante ( $22 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en utilisant un système conventionnel à trois électrodes. Un fil de platine (Pt) a été utilisé comme contre-électrode (CE), et une électrode au calomel saturé (ECS) a été utilisée comme électrode de référence (RE). Tous les potentiels sont référencés par rapport à cette électrode. Un potentiostat de type Voltalab PGZ 301 a été utilisé pour réaliser les expériences électrochimiques. Une solution de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) à 0,1 M a été utilisée en tant qu'électrolyte support lors de la détection des ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

Avant d'effectuer les mesures d'impédance, l'électrode de travail (WE), à base de chitosane ou de chitosane fonctionnalisée, a été immergée dans l'électrolyte support pendant 10 minutes, ensuite lavée et placée dans la cellule électrochimique.

### III.5. Résultats et discussion

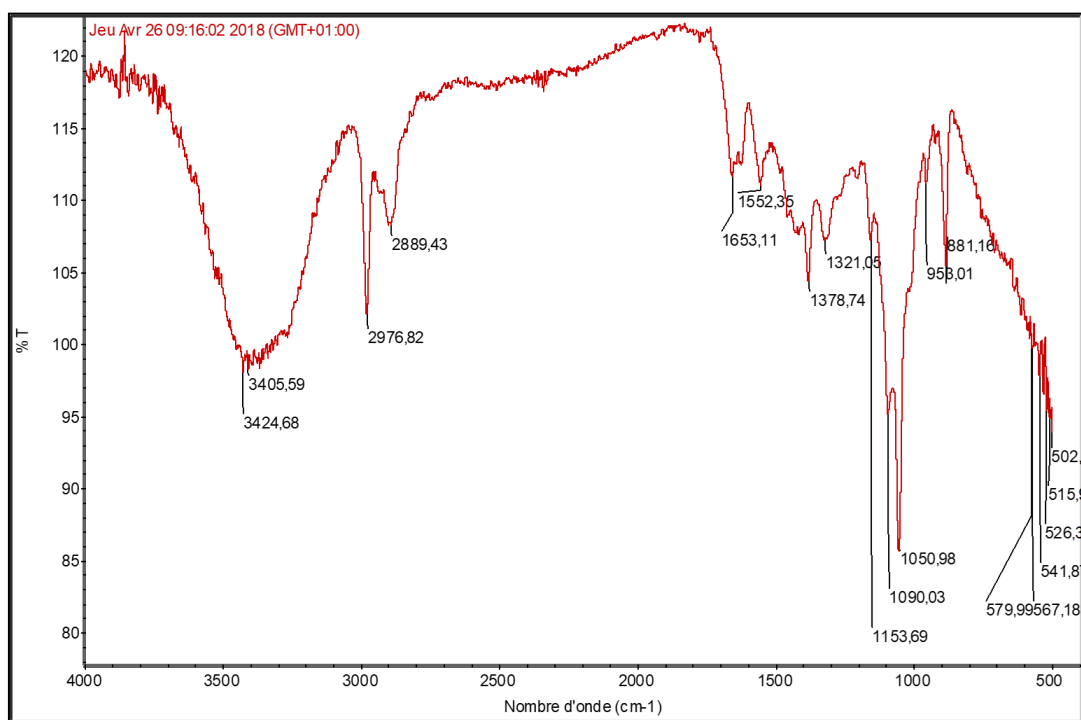
#### III.5.1. Analyse par FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est la technique la plus adaptée pour une caractérisation rapide et simple du degré de N-désacétylation (DD) du chitosane. Ce paramètre est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution, notamment la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires et la conformation du polymère.

*de chitosane fonctionnalisé pour la détection de plomb (II) et cadmium (II)*

La Figure III.3 présente le spectre infrarouge de l'échantillon de chitosane. Une série de bandes peut être observée : le pic observé à  $1555\text{ cm}^{-1}$  correspond à la flexion N–H de la bande amide II secondaire de –CONH–, tandis que la bande amide I résultant des interactions hydrogène et hydroxyle (due à la désacétylation de la chitine) est observée à  $1655\text{ cm}^{-1}$ . Les petits pics observés autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux groupes –CH<sub>2</sub>– et –CH<sub>3</sub>.

Les vibrations d'étirement –OH de l'eau et des hydroxyles, ainsi que les vibrations d'étirement –NH des groupes Amino libres, sont observées à  $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ . En utilisant l'équation de Baxter (Équation (1)), le DD du chitosane est estimé à 53,33 %.



**Figure III.3** Spectre FTIR du chitosane préparé.

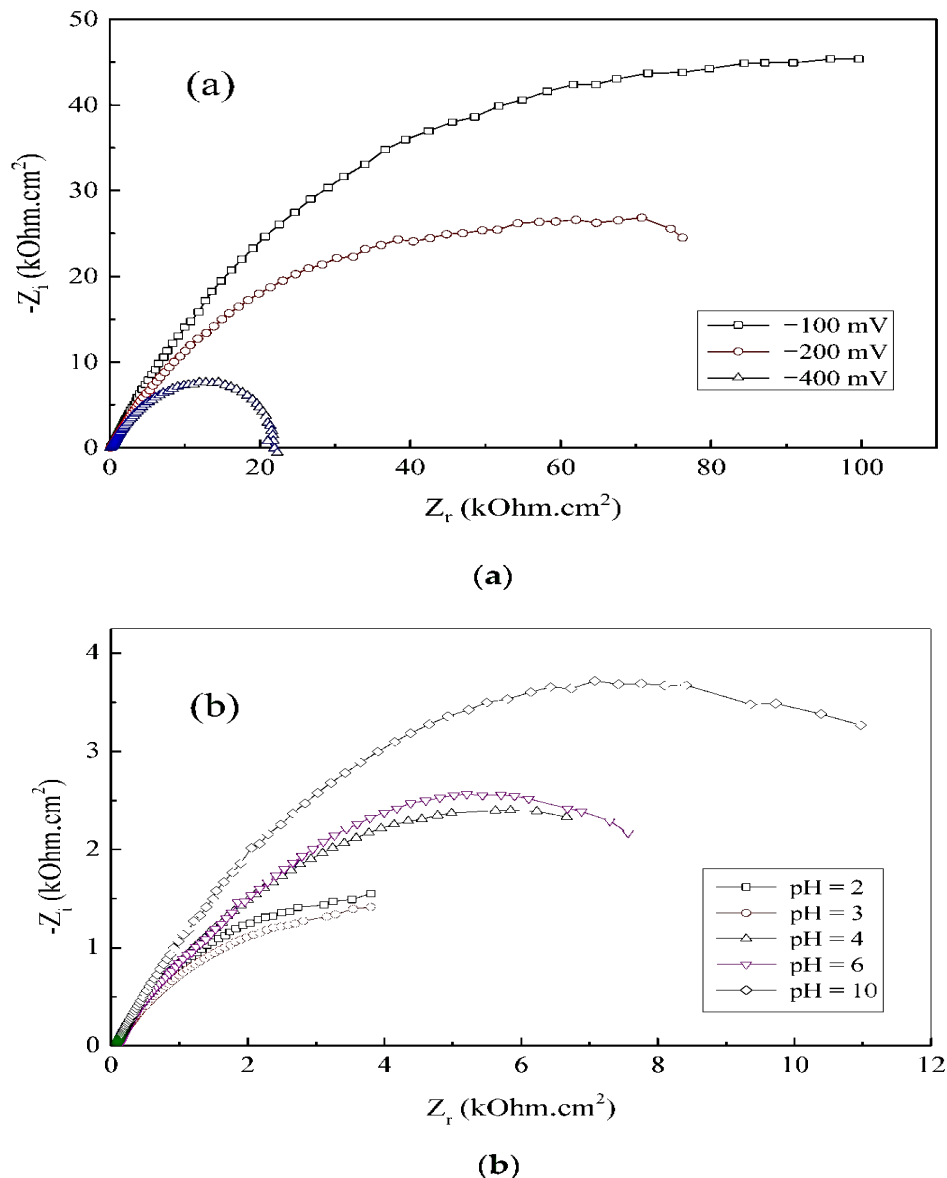
### III.5.2. Détection des ions Pb<sup>2+</sup>

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour étudier la détection électrochimique du plomb. Les conditions expérimentales optimales, en termes de potentiel de polarisation, de fréquence et de pH, ont d'abord été déterminées. En effet, ces paramètres ont un effet significatif sur la réponse des capteurs impédimétriques.

La Figure **III.4.a** présente les spectres d'impédance dans le plan de Nyquist de l'électrode CH/CPE enregistrés à différents potentiels ( $-100$ ,  $-200$  et  $-400$  mV) sur une plage de fréquence de  $0,1$  Hz à  $100$  kHz et une amplitude de signal d'excitation sinusoïdal de  $10$  mV. Sur ces spectres, il est possible d'observer une diminution claire de l'impédance totale à des voltages négatifs. La ligne droite de Warburg du côté des basses fréquences diminue à mesure que le potentiel diminue, disparaissant à  $-400$  mV et étant remplacée par un demi-cercle bien défini. Cela signifie qu'à ce potentiel, la résistance de transfert de charge est plus faible et le transport de masse n'a pas d'effet significatif sur la réponse de l'électrode. Un comportement très similaire a été obtenu avec les électrodes  $\text{TiO}_2\text{-CH/CPE}$  et  $\text{NiO-CH/CPE}$  ; par conséquent, le potentiel de polarisation de  $-400$  mV et la plage de fréquence de  $0,1$  Hz à  $100$  kHz ont été conservés pour le reste de cette étude.

La Figure **III.4.b** présente les spectres d'impédance de l'électrode CH/CPE enregistrés à différentes valeurs de pH : 2, 3, 4, 6 et 10. Le pH a été ajusté en ajoutant du KOH et de l'HCl à l'électrolyte. Comme on peut le voir, l'électrode a montré des réponses très différentes en fonction de la valeur du pH. La meilleure réponse, en termes de résistance de transfert de charge plus faible, a été obtenue à  $\text{pH} = 6$  ; par conséquent, cette valeur de pH a été choisie pour l'étude ultérieure.

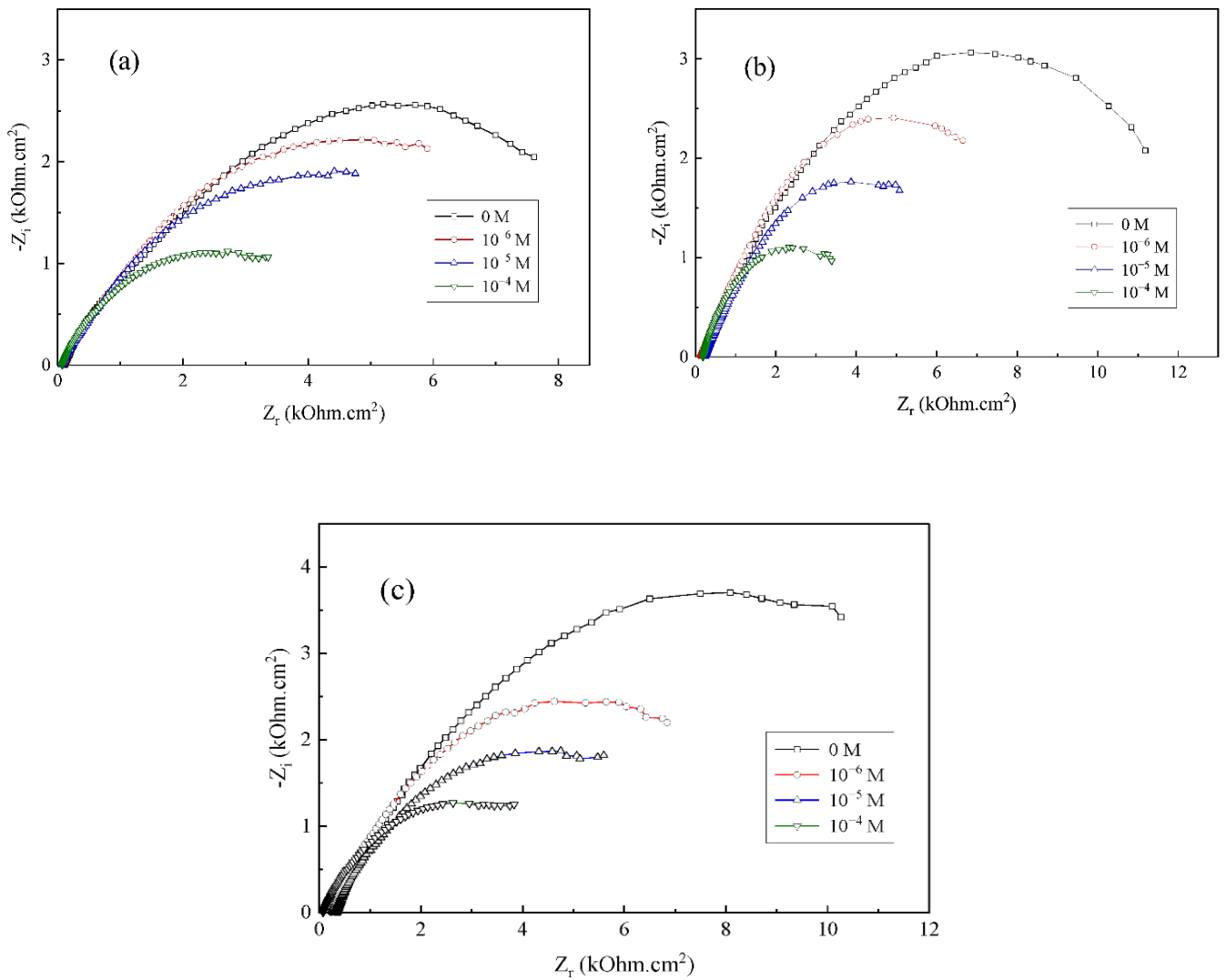
La réponse électrochimique des électrodes CH/CPE,  $\text{TiO}_2\text{-CH/CPE}$  et  $\text{NiO-CH/CPE}$  pour la détection des ions  $\text{Pb}^{2+}$  a été examinée à l'aide de mesures EIS dans un électrolyte de  $\text{KNO}_3$  à  $0,1$  M en présence de différentes concentrations de l'analyte cible.



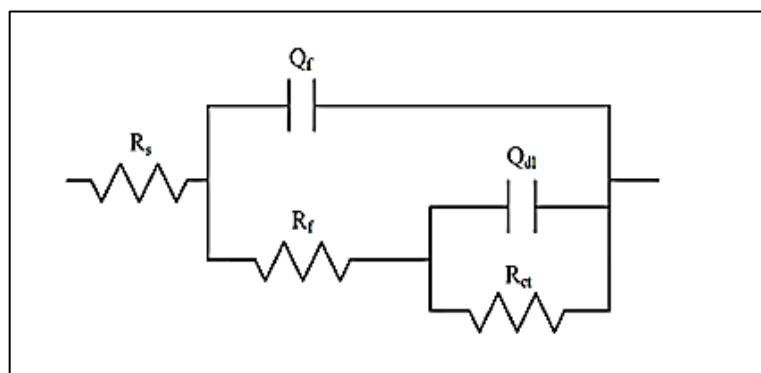
**Figure III.4.** Spectres d'impédance dans le plan de Nyquist de l'électrode CH/CPE dans le KNO<sub>3</sub> à 0,1 M : (a) à différents potentiels de polarisation et (b) à différentes valeurs de pH.

Les figures III.5.a-c présentent les graphiques de Nyquist des spectres d'impédance correspondant aux trois électrodes CH/CPE, TiO<sub>2</sub>-CH/CPE, et NiO-CH/CPE. Suite à l'ajout des ions Pb<sup>2+</sup> en solution, une diminution significative de l'impédance totale est clairement observée dans tous les cas, ce qui indique une grande sensibilité des électrodes développées aux variations de la concentration de l'analyse.

de chitosane fonctionnalisé pour la détection de plomb (II) et cadmium (II)



**Figure III.5.** Spectres d'impédance dans les diagrammes de Nyquist en présence de différentes concentrations de  $Pb^{2+}$  enregistrés dans une solution de  $KNO_3$  à 0,1 M sur : (a) l'électrode CH/CPE, (b) l'électrode  $TiO_2$ -CH/CPE, et (c) l'électrode NiO-CH/CPE.



**Figure III.5.d** Circuit électrique équivalent proposé pour ajuster les spectres d'impédance.

*de chitosane fonctionnalisé pour la détection de plomb (II) et cadmium (II)*

Les spectres d'impédance ont été ajustés en utilisant le circuit électrique équivalent présenter dans la Figure III.5.d le modèle proposé est une combinaison de trois parties. La première partie est une résistance en série de la solution électrolytique,  $R_s$ . La deuxième partie du côté des hautes fréquences, attribuée à l'interface électrode/film, est reproduite par une capacité de film,  $Q_f$ , et une résistance de film,  $R_f$ . La troisième partie à basse fréquence, attribuée à l'interface film/électrolyte, est reproduite par une résistance de transfert de charge,  $R_{ct}$ , en parallèle avec une capacité de double couche,  $Q_{dl}$ .

Pour évaluer les performances des électrodes pour la détermination des ions  $Pb^{2+}$ , nous avons comparé leurs variations de la résistance de transfert de charge,  $R_{ct}$ . Les valeurs obtenues de  $R_{ct}$  sont récapitulées dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1.** Valeurs de  $R_{ct}$  dans le circuit équivalent ajusté dans les graphiques de Nyquist de la Figure III.6 en fonction de la concentration de  $Pb^{2+}$ .

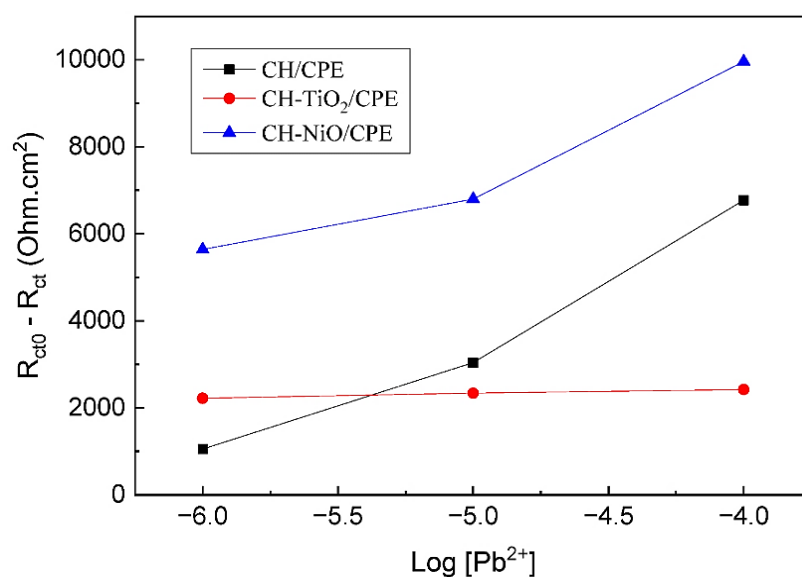
[ $Pb^{2+}$ ]	CH/CPE	TiO <sub>2</sub> -CH/CPE	NiO-CH/CPE
	$R_{ct}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )
0	11476	7032	15385
10 <sup>-6</sup>	10422	4811	9744
10 <sup>-5</sup>	8435	4692	8585
10 <sup>-4</sup>	4703	4610	5423

Le Tableau III.1 montre que la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) diminue progressivement à mesure que la concentration en ions  $Pb^{2+}$  dans la solution augmente ; cela suggère donc que le transfert de charge s'améliore lorsque la concentration en  $Pb^{2+}$  dans la

*de chitosane fonctionnalisé pour la détection de plomb (II) et cadmium (II)*

solution augmente. Cela est observé pour les trois électrodes. En fait, le flux de courant augmente à mesure que la concentration ionique augmente, tandis que la résistance de transfert de charge diminue. Cela est dû au fait qu'il y a plus d'ions participant au processus de conduction électrique à mesure que la concentration ionique augmente.

Les performances de détection des électrodes sont évaluées en premier lieu en traçant des courbes d'étalonnage, qui sont réalisées grâce à la corrélation qui existe entre la quantité d'ions présents dans la solution et la résistance de transfert de charge. Les courbes d'étalonnage des capteurs, présentées dans la Figure 5, montrent la variation de la résistance de transfert de charge,  $R_{ct0} - R_{ct}$ , en fonction de la concentration en ions  $Pb^{2+}$  où  $R_{ct0}$  est la résistance de transfert de charge de la solution électrolytique sans les ions  $Pb^{2+}$ .



**Figure III.6.** Courbes d'étalonnage des capteurs :  $R_{ct0} - R_{ct}$  en fonction de  $\log ([Pb^{2+}]/M)$ .

Ces résultats indiquent que le chitosane fonctionnalisé présente une meilleure performance en termes de transfert de charge par rapport au chitosane non fonctionnalisé. Cette amélioration devient particulièrement prononcée dans la plage de faible concentration en ions plomb ( $<10^{-5}$  M) pour  $TiO_2$ , tandis que l'influence de l'ajout de  $NiO$  peut être observée sur toutes les plages de concentration testées.

*de chitosane fonctionnalisé pour la détection de plomb (II) et cadmium (II)*

La limite de détection (LOD) des capteurs a été déterminée à partir de la formule  $3\sigma/s$  où  $\sigma$  est l'écart-type de l'interception et  $s$  est la pente de la courbe d'étalonnage. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.2.

Afin d'évaluer les performances analytiques de nos capteurs impédimétriques, une comparaison a été faite avec d'autres capteurs des ions  $Pb^{2+}$  de la littérature. En se basant sur cette comparaison, illustrée dans le Tableau III.2, il est clair que la plage de linéarité et la limite de détection de nos capteurs sont très satisfaisantes.

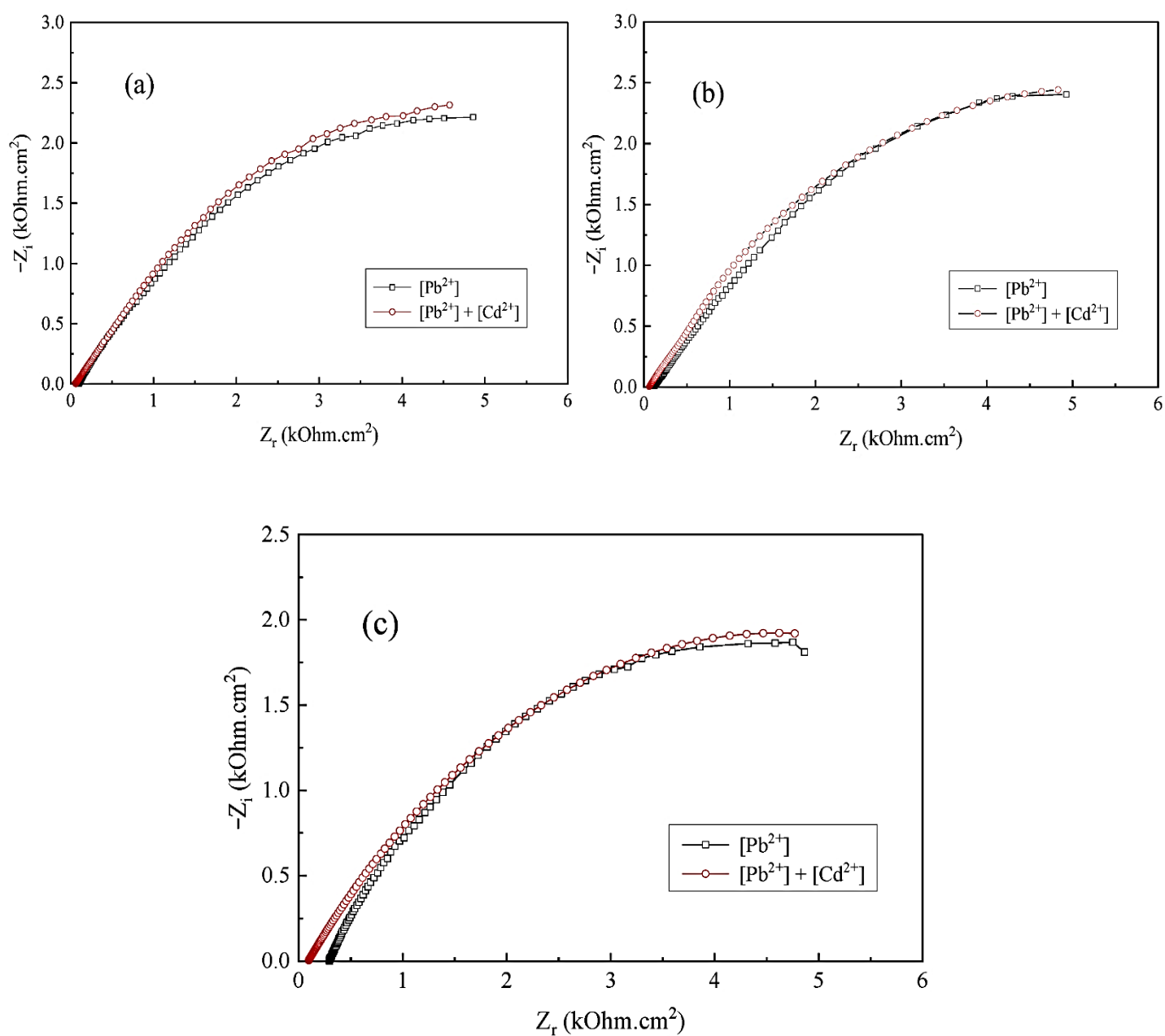
**Tableau III.2.** Comparaison de différents matériaux d'électrodes pour la détection de  $Pb^{2+}$ .

Électrode	Méthode analytique	Plage linéaire (M)	LOD (M)	Référence
Poly (dimethylsiloxane) microchip	Indirect amperometry	$5.10^{-6}$ to $10^{-3}$	$1,3.10^{-6}$	[10]
Poly (1,8-diaminonaphthalene) modified CPE	Differential pulse voltammetry	$2.10^{-7}$ to $10^{-5}$	$1,4.10^{-7}$	[11]
ZYMCPE on ITO	Cyclic voltammetry	$2,5.10^{-8}$ to $10^{-7}$	$1,7.10^{-8}$	[12]
Bismuth/glassy carbon composite	Anodic stripping voltammetry	$5.10^{-7}$ to $10^{-7}$	$10^{-8}$	[13]
Antimony film electrode	Anodic stripping voltammetry	$10^{-7}$ to $7.10^{-7}$	$4.10^{-9}$	[14]
CH/CPE, $TiO_2$ -CH/CPE, NiO-CH/CPE	EIS	$10^{-6}$ to $10^{-4}$	$3.10^{-7}$	<b>Résultat obtenu</b>

### III.6. Étude de la Sélectivité des capteurs

La sélectivité des capteurs impédimétriques développés vis-à-vis des ions  $Pb^{2+}$  a été testée en présence des ions  $Cd^{2+}$ , en tant qu'interférents, à différentes concentrations.

Les graphiques typiques de Nyquist des spectres d'impédance de la solution de  $Pb^{2+}$  en l'absence et en présence de  $Cd^{2+}$  sont présentés dans la Figure III.7.a-c.



**Figure III.7.** Spectres d'impédance enregistrés dans la solution de  $KNO_3$  à 0,1 M +  $Pb^{2+}$  en l'absence et en présence de  $Cd^{2+}$  :

(a) l'électrode CH/CPE, (b) l'électrode  $TiO_2$ -CH/CPE et (c) l'électrode NiO-CH/CPE.

Les spectres d'impédance des trois électrodes en présence des ions  $\text{Cd}^{2+}$  n'ont présenté aucun changement notable de réponse, suggérant ainsi que les électrodes manifestent une bonne sélectivité pour l'analyte  $\text{Pb}^{2+}$ .

### III.7. Calculs DFT-D3 des interactions intermoléculaires

Nous avons effectué une étude computationnelle via des calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) afin de vérifier les résultats expérimentaux obtenus. En utilisant l'approche DFT périodique implémentée dans le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP 5.4.1), nous avons mené une étude de la sélectivité concernant l'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  par le chitosane [15]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée avec la fonctionnelle Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [16]. L'énergie de coupure pour l'ensemble des bases d'ondes planes utilisé dans cette étude est de 500 eV.

Les critères de convergence pour l'optimisation de la géométrie sont de  $2 \times 10^{-4}$  Å pour le déplacement maximal et de 0,05 eV/Å pour la force maximale. La méthode d'échantillonnage de Monkhorst–Pack a été utilisée pour générer une grille de points k ( $3 \times 3 \times 1$ ). Les effets de dispersion ont été pris en compte en utilisant l'approche de Grimme [17]. La maille unitaire utilisée se compose de 12 atomes de carbone, 8 atomes d'oxygène, 22 atomes d'hydrogène et 2 atomes d'azote (Figure III.8.a). Un modèle en slab a été utilisé, avec un vide de 30 Å entre les slabs images dans la direction de l'axe z.

Les différents sites d'adsorption possibles des cations de plomb et de cadmium ont été optimisés. Les structures optimisées les plus stables sont présentées dans la Figure III.8 (b, c). L'énergie d'interaction ( $\Delta E_i$ ) a ensuite été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta E_i = E_{\text{MC}^{2+}} - (E_{\text{C}} + E_{\text{M}^{2+}}) \dots \dots \dots \text{(III.2)}$$

*de chitosane fonctionnalisé pour la détection de plomb (II) et cadmium (II)*

Où  $E_{MC^{2+}}$  est l'énergie totale des cations de métal lourd adsorbés sur la molécule de chitosane,  $E_C$  est l'énergie totale du chitosane, et  $E_{M^{2+}}$  est l'énergie des cations isolés. Par conséquent, une énergie d'interaction négative suggère que le processus d'adsorption est exothermique, et que la détection des cations métalliques conduit à des configurations stables. En revanche, une énergie d'adsorption positive suggère que des configurations instables peuvent résulter de la détection des cations métalliques.

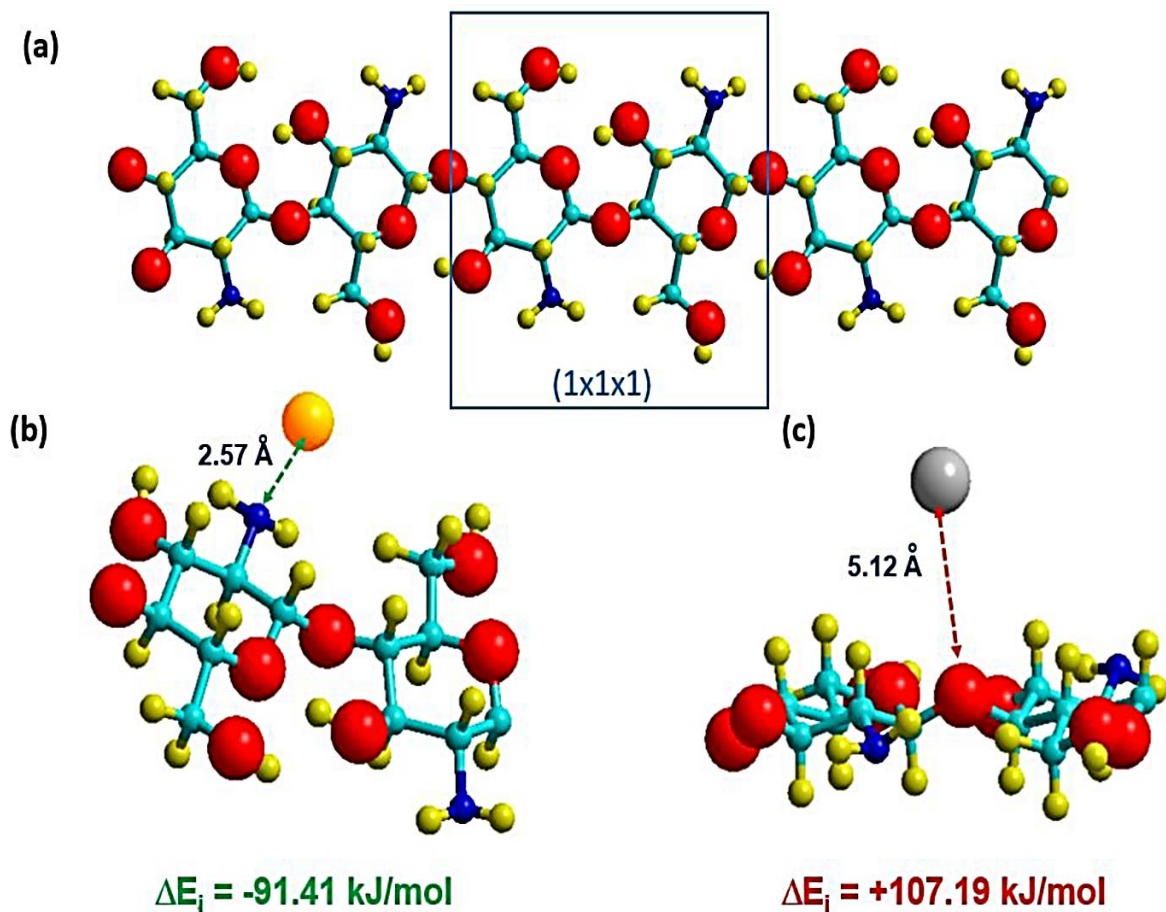


Figure III.8.

Structures optimisées de la maille unitaire du chitosane (a), du complexe  $Pb^{2+}$ -chitosane (b) et du complexe  $Cd^{2+}$ -chitosane (c).

Les figures III.8.b et III.8.c présentent les géométries les plus stables pour les différents complexes formés par les ions plomb et cadmium adsorbés sur le chitosane, ainsi que les énergies associées à ces géométries. Les résultats indiquent que le processus de complexation  $Pb^{2+}$ /chitosane est exothermique, car l'énergie d'adsorption calculée est négative

*de chitosane fonctionnalisé pour la détection de plomb (II) et cadmium (II)*

(-91,41 kJ/mol), et que l'interaction avec  $\text{Cd}^{2+}$  est défavorable, car l'énergie d'interaction est positive (107,19 kJ/mol). Par conséquent, le chitosane est capable d'adsorber uniquement les ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans une eau contenant également du cadmium.

**III.8. Chitosane fonctionnalisé avec  $\text{TiO}_2/\text{GCE}$  et  $\text{NiO}_2/\text{GCE}$** **III.8.1. Produits chimiques et réactifs**

Les produits chimiques utilisés et leurs sources sont regroupés dans le **Tableau III.3** ci-dessous :

Produit utilisés	Formule	Fournisseur
Potassium hexacyanoferrate (II) trihydraté	$\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Chlorure de potassium	KCl	
Nitrate de cadmium tétrahydraté	$\text{Cd} (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Nitrate de nickel (II) hexahydraté	$\text{Ni} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Oxyde de titane	$\text{TiO}_2$	
Oxyde de nickel (II)	NiO	
Acide chlorhydrique	(HCl 36%)	Prolabo
Soude caustique	(NaOH 99%)	
Peroxyde d'hydrogène	( $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%)	

Une solution tampon acétate (**SBA**) avec un pH de 5 a été préparée en ajustant une solution de 0,2 M d'acétate de sodium avec 0,2 M d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), puis diluée davantage avec de l'eau distillée pour obtenir une solution tampon finale de 0,1 M. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat (**Autolab, PGSTAT 302 N, Eco Chemie**) représenté sur la figure **III.9**, dans une cage de Faraday obscure. La cellule électrochimique utilise trois électrodes : une contre-électrode en platine, une électrode de référence Ag/AgCl/KCl, et une électrode de travail en carbone vitreux (GCE).



Figure III.9. Potentiostat Metrohm Autolab

### III.8.2. L'électrode CH-TiO<sub>2</sub>/GCE pour la détection des ions Cd (II)

#### III.8.2.1. Préparation de l'électrode modifiée TiO<sub>2</sub>-chitosane/GCE

Les électrodes de carbone vitreux (GCE) ont été soumises à un processus de nettoyage approfondi impliquant l'utilisation de suspensions d'alumine de 0,5 et 0,03  $\mu\text{m}$ . Ensuite, elles ont été soumises à un nettoyage ultrasonique avec de l'éthanol, puis avec de l'eau déionisée distillée deux fois. Puis, elles ont été séchées à l'aide d'un flux d'azote. Après le processus de nettoyage, une solution contenant 1 mg de TiO<sub>2</sub>-chitosane dispersé dans 1 mL d'eau distillée a été préparée par ultrasonication pour assurer l'homogénéité. Un volume de 7  $\mu\text{L}$  de cette solution de TiO<sub>2</sub>-chitosane a ensuite été appliqué sur la surface du GCE et laissé sécher à l'air ambiant pendant 2 heures. Les électrodes modifiées TiO<sub>2</sub>-chitosane résultantes ont ensuite été stockées à l'air ambiant à température ambiante.

**III.8.3. L'électrode CH-NiO<sub>2</sub>/GCE pour la détection des ions Pb (II)****III.8.3.1. Synthèse du chitosane fonctionnalisé NiO<sub>2</sub>-chitosane**

La synthèse et la caractérisation du chitosane fonctionnalisé NiO<sub>2</sub>-chitosane ont été effectuées en suivant le protocole décrit dans nos travaux de recherche antérieurs [18].

**III.8.3.2. Préparation de l'électrode modifiée NiO<sub>2</sub>-chitosane/GCE**

Les électrodes de carbone vitreux (GCE) ont été soumises à un processus de nettoyage approfondi impliquant l'utilisation de suspensions d'alumine de 0,5 et 0,03 µm. Ensuite, elles ont été soumises à un nettoyage ultrasonique avec de l'éthanol, puis avec de l'eau déionisée distillée deux fois. Puis, elles ont été séchées à l'aide d'un flux d'azote. Après le processus de nettoyage, une solution contenant 1 mg de NiO<sub>2</sub>-chitosane dispersé dans 1 mL d'eau distillée a été préparée par ultrasonication pour assurer l'homogénéité. Un volume de 10 µL de cette solution de NiO<sub>2</sub>-chitosane a ensuite été appliqué sur la surface du GCE et laissé sécher à l'air ambiant pendant 3 heures. Les électrodes modifiées NiO<sub>2</sub>-chitosane résultantes ont ensuite été stockées à l'air ambiant à température ambiante.

### III.9. Conclusion

Une méthode respectueuse de l'environnement basée sur la valorisation du chitosane récupéré à partir des carapaces de crevettes rejetées a permis le développement d'une méthode simple et économique pour la fabrication de capteurs impédimétriques destinés à la détection des ions cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . Dans cette étude, nous avons démontré que le chitosane extrait pouvait être fonctionnalisé avec divers oxydes métalliques ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{NiO}$ ), permettant la production de matériaux actifs. De plus, nous avons montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode à la fois adaptée et efficace pour la détection analytique des ions plomb (II), même à des concentrations extrêmement faibles. Les résultats de la DFT montrent qu'il existe une interaction forte entre l'ion plomb et l'atome d'azote du chitosane. Cette interaction correspond à une énergie d'adsorption de  $-91,41$  kJ/mol et une longueur de liaison Pb-N de  $2,57$  Å. Les électrodes préparées, à base de chitosane et de chitosane fonctionnalisé, ont présenté de bonnes performances analytiques en tant que capteurs impédimétriques avec une large plage linéaire ( $10^{-6}$ – $10^{-4}$  M) et une faible limite de détection ( $3.10^{-7}$  M) ; elles constituent une alternative simple et prometteuse pour l'identification des ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans des eaux usées.

---

Références bibliographiques

- [1] M.S. Benhabiles, R. Salah, H. Lounici, N. Drouiche, M.F.A. Goosen, N. Mameri, Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste, *Food Hydrocoll.* 29 (2012) 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.02.013>.
- [2] B.B Seghir, M.H. Benhamza, Preparation, optimization, and characterization of chitosan polymer from shrimp shells. *J. Food Meas. Charact.* 2017, 11, 1137–1147.
- [3] S. Pokhrel, P.N. Yadav, Functionalization of chitosan polymer and their applications, *J. Macromol. Sci. Part A* 56 (2019) 450-475. <https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1581576>.
- [4] X. Li, H. Zhou, W. Wu, S. Wei, Y. Xu, Y. Kuang, Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfhydryl-functionalized graphene oxide composites, *J. Colloid Interface Sci.* 448 (2015) 389-397. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.039>.
- [5] A. Motaharian, M.R.M. Hosseini, Electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified by graphene nanosheets and molecularly imprinted polymer nanoparticles for determination of a chlordiazepoxide drug, *Anal. Methods* 8 (2016) 6305-6312. <https://doi.org/10.1039/C6AY01594H>.
- [6] S. Sabnis, L.H. Block, Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan. *Polym. Bull.* 39 (1997) 67-71. <https://doi.org/10.1007/s002890050121>.

- [7] A. Baxter, M. Dillon, K.D. Anthony Taylor, G.A.F. Roberts, Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.* 14 (1992) 166-169. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80007-8](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80007-8).
- [8] S. Kumari, P. Rath, A. Sri Hari Kumar, T.N. Tiwari, Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method, *Environ. Technol. Innov.* 3 (2015) 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.01.002>.
- [9] M. Rinaudo, M. Milas, P. Le Dung, Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion, *Int. J. Biol. Macromol.* 15 (1993) 281-285. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(93\)90027-J](https://doi.org/10.1016/0141-8130(93)90027-J).
- [10] X.A. Li, D.M. Zhou, J.J. Xu, H.Y. Chen, In-channel indirect amperometric detection of heavy metal ions for electrophoresis on a poly(dimethylsiloxane) microchip, *Talanta* 71 (2007) 1130-1135. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.06.009>.
- [11] S. Majid, M.E. El Rhazi, A. Amine, A. Curulli, G. Palleschi, Carbon paste electrode bulk-modified with the conducting poly-mer Poly(1,8-Diaminonaphthalene): application to lead determination, *Microchim. Acta*, 143 (2003) 195-204. <https://doi.org/10.1007/s00604-003-0058-5>.
- [12] S. Senthilkumar, R. Saraswathi, Electrochemical sensing of cadmium and lead ions at zeolite-modified electrodes: Optimiza-tion and field measurements, *Sens. Actuators B* 141 (2009) 65-75. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.05.029>.

- [13] G.H. Hwang, W.K. Han, J.S. Park, S.G. Kang, An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium, *Sens. Actuators B* 135 (2008) 309-316. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.039>.
- [14] B. Sebez, B. Ogorevc, S.B. Hocevar, M. Veber, Functioning of antimony film electrode in acid media under cyclic and anodic stripping voltammetry conditions, *Anal. Chim. Acta.* 785 (2013) 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.051>.
- [15] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [17] S.Grimme, J.Antony, S.Ehrlich, H.Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [18] W.Boultif, C.Dehchar, Y.Belhocine, E.Zouaoui, S.Rahali, S. E. Zouari & M. Seydou, Chitosan and Metal Oxide Functionalized Chitosan as Efficient Sensors for Lead (II) Detection in Wastewater. *Separations*, 10 (9), 479. (2023).

## *Chapitre VI*

### *Résultats et discussions*

### IV.1. Introduction

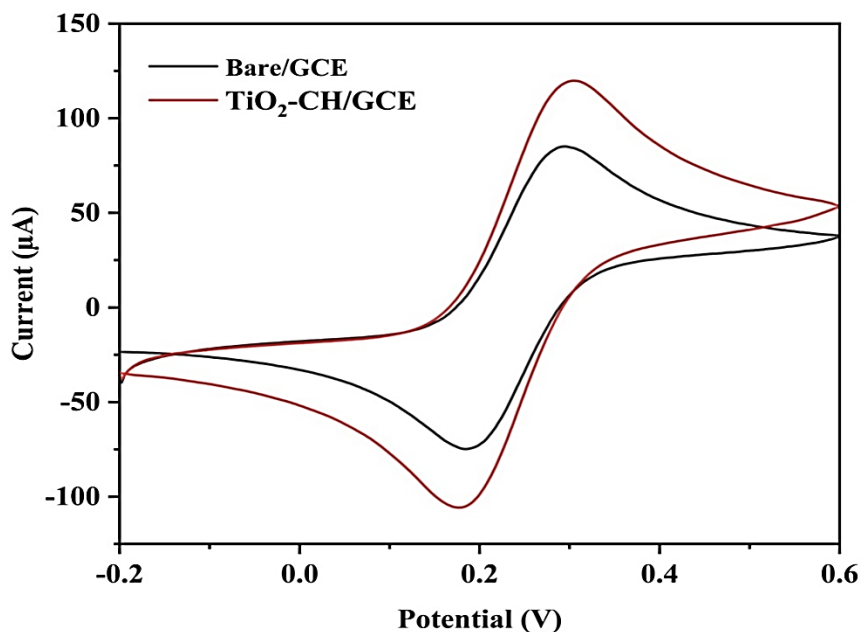
Dans ce chapitre, une étude expérimentale est dédiée à l'utilisation de nouveaux capteurs électrochimiques pour détecter deux métaux lourds, le cadmium et le plomb, qui sont connus pour leurs effets nocifs sur la santé humaine, même à de faibles concentrations [1-3]. Ces métaux dont les capacités à causer diverses complications n'est pas à cacher, allant des maladies cardiaques au cancer d'où la nécessité de l'établissement d'une normalisation réglementaires strictes pour limiter leurs proportions dans l'environnement [4]. Une approche innovante est présentée dans ce travail qui utilise des électrodes en carbone vitreux (CGE) modifiées avec du chitosane (CH) fonctionnalisé par des oxydes métalliques, à savoir le  $TiO_2$  et le  $NiO_2$ , afin de créer des capteurs sensibles et sélectifs pour détecter ces métaux toxiques, ouvrant ainsi la voie à des méthodes de détection précises et économiques.

Les performances des électrodes obtenues ( $TiO_2$ -CH/GCE et  $NiO_2$ -CH/GCE) pour la détection respectivement du cadmium Cd (II) et du plomb Pb (II) ont été évaluées en utilisant la **voltampérométrie** (ou **voltammétrie**) impulsionnelle différentielle (DPV).

### IV.2. Etude électrochimique de la détection des ions Cd (II)

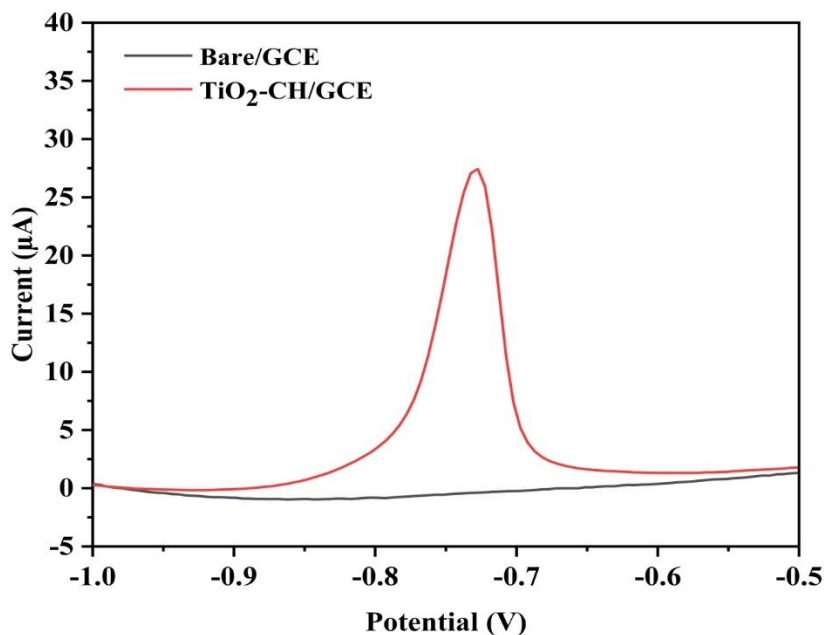
La voltamétrie cyclique est mise en application pour étudier les caractéristiques des différentes électrodes modifiées (GCE nue, CH/GCE et  $TiO_2$ -chitosane/GCE). La voltamétrie cyclique a été réalisée dans une solution de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  (1:1) de 1,0 mM contenant 0,1 M de KCl. Les pics redox réversibles obtenus avec l'électrode GCE nue sont illustrés par la Figure IV.1. Des courants anodiques et cathodiques relativement plus importants ont été observés après la modification du GCE avec le chitosane, pouvant être attribué à la grande aire spécifique et à une meilleure conductivité. La réponse en voltamétrie cyclique du  $TiO_2$ -chitosane/GCE montre un courant relativement plus important par rapport à celui

obtenu avec le GCE nu, indiquant que le chitosane fonctionnalisé avec du  $\text{TiO}_2$  accélère le transfert d'électrons et améliore la sensibilité électrochimique.



**Figure IV.1.** Diagrammes de voltamétrie cyclique des électrodes GCE et  $\text{TiO}_2$ -chitosane/GCE dans une solution de 0,1 M de KCl contenant 1,0 mM de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

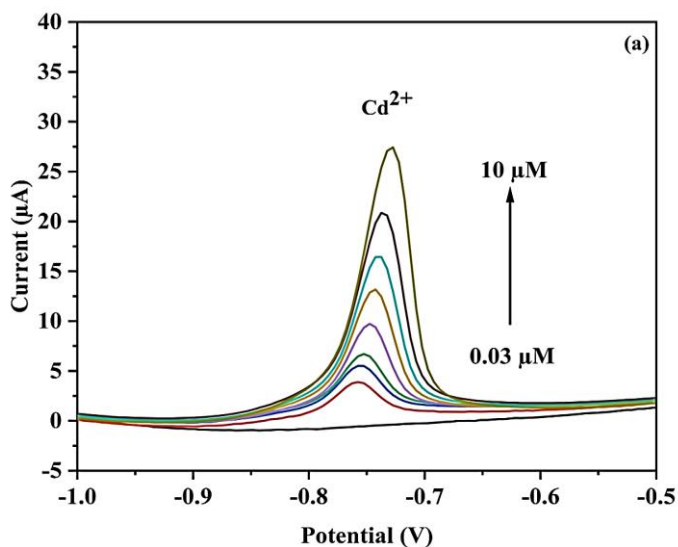
Les réponses électrochimiques de 10  $\mu\text{M}$  de  $\text{Cd}(\text{II})$  dans une solution de 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  de SBA (pH=5) sur différentes électrodes ont été étudiées à l'aide de la voltamétrie à impulsion différentielle (DPV). Comme le montre la figure IV.2, aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode en carbone vitreux non modifié. Cependant, lorsque le  $\text{TiO}_2$ -chitosane a été appliqué à la surface de l'électrode, un pic d'oxydation intense apparaît indiquant une sensibilité accrue de l'électrode  $\text{TiO}_2$ -CH/GCE en présence des ions  $\text{Cd}(\text{II})$ .



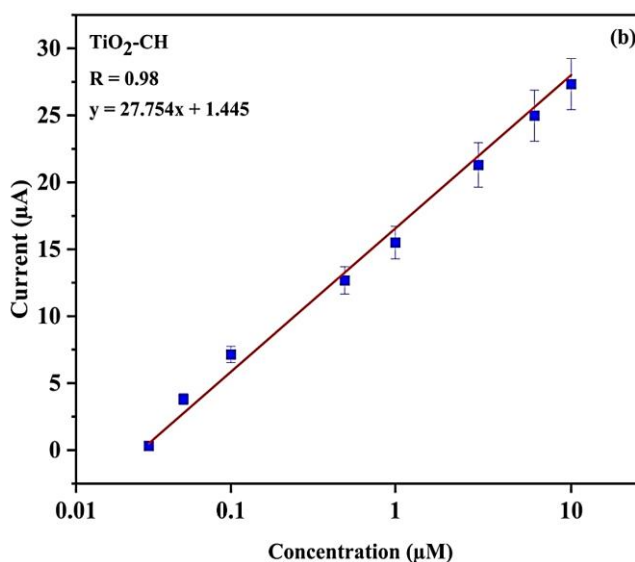
**Figure IV.2.** Voltammogrammes (DPV) des électrodes GCE et  $\text{TiO}_2$ -chitosane/GCE enregistrés dans une solution de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de SBA (pH = 5,0) contenant  $10 \text{ }\mu\text{M}$  en ions Cd (II).

### IV.3. Performances de l'électrode $\text{TiO}_2$ -CH/GCE pour la détection de Cd (II)

La Figure IV.3 montre les courbes de voltammétrie à impulsion différentielle sur l'électrode  $\text{TiO}_2$ -chitosane/GCE en présence de différentes concentrations en ions Cd (II). Il est clair que l'intensité des pics d'oxydation augmente à mesure que la concentration en ions Cd (II) en solution augmente. Les courants de pic d'oxydation sont proportionnels à la concentration de Cd (II) sur une plage étendue de  $0,03$  à  $10 \text{ }\mu\text{M}$ . L'équation de linéarité est la suivante :  $I (\mu\text{A}) = 27,754 C (\mu\text{M}) + 1,445$  ( $R^2 = 0,98$ ). La limite de détection est de l'ordre de  $0,03 \text{ }\mu\text{M}$  ( $S/N = 3$ ).



**Figure IV.3.a.** Voltammogrammes (DPV) du cadmium sur l'électrode  $\text{TiO}_2\text{-CH/GCE}$  dans le SBA à pH = 5



**Figure IV.3.b.** Corrélation entre le courant de pic et la concentration en ions  $\text{Cd}(\text{II})$ .

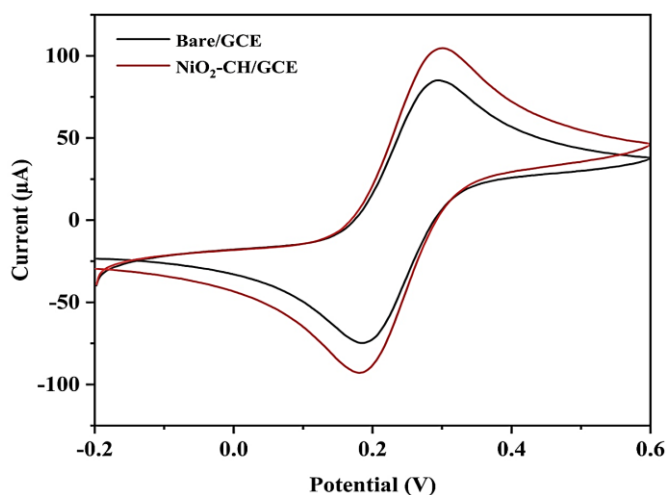
Nous avons comparé nos résultats à ceux de la littérature obtenue par d'autres méthodes électrochimiques. Nos résultats indiquent que la méthode que nous proposons présente, parmi les autres méthodes indiquées sur le tableau IV.1, la limite de détection la plus basse, ainsi que la plage de linéarité la plus étendue.

**Tableau IV.1.** Comparatif des performances analytiques obtenu par rapport à ceux de la littérature pour la détermination du Cd (II)

Électrode modifiée	Limite de détection ( $\mu M$ )	Plage Linéaire ( $\mu M$ )	Référence
SPAN/MCN/GCE	0,7	5-80	[5]
Bi/CNT/SPCE	0,7	2-100	[6]
Diacetyldioxim/CPE	4,5	28,1-2810	[7]
RGO/Bi/GCE	2,8	20-120	[8]
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> composite/CPE	0,8	1-200	[9]
ERGNO/Bi film/SPCE	0,5	1-60	[10]
Bi/Nafion/GCE	0,4	5,0–60,0	[11]
TiO <sub>2</sub> -CH	0,03	0,03-10	<b>Résultat obtenu</b>

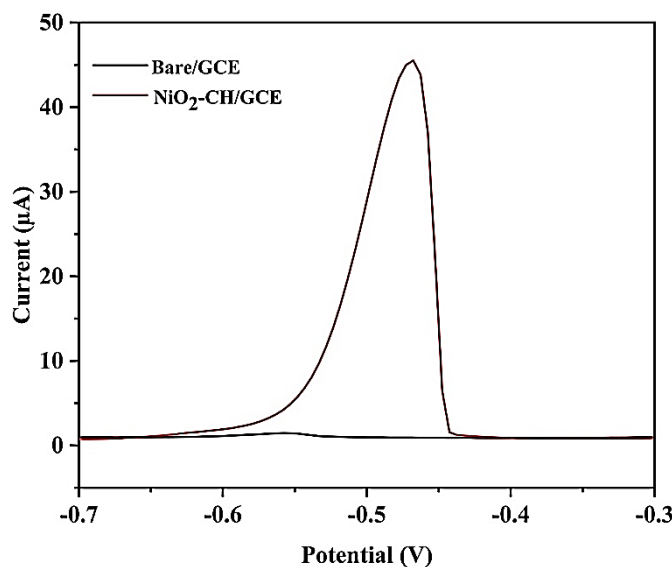
#### IV.4 Comportement électrochimique des électrodes modifiées

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier les caractéristiques des différentes électrodes modifiées (GCE nue, CH/GCE et NiO<sub>2</sub>-chitosane/GCE). La voltamétrie cyclique a été réalisée dans une solution de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  (1:1) de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> contenant 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de KCl. Comme le montre la Figure IV.4, des pics rédox réversibles ont été obtenus avec l'électrode GCE nue. Des courants anodiques et cathodiques relativement plus importants ont été observés après la modification du GCE avec le chitosane, pouvant être attribué à la grande aire spécifique et à une meilleure conductivité. La réponse en voltamétrie cyclique du NiO<sub>2</sub>-chitosane/GCE montre le signal de courant le plus important, indiquant que le chitosane fonctionnalisé avec du NiO<sub>2</sub> accélère le transfert d'électrons et améliore la sensibilité électrochimique.



**Figure IV.4.** Diagrammes de voltamétrie cyclique des électrodes GCE et  $\text{NiO}_2$ -chitosane/GCE dans une solution de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de KCl contenant  $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

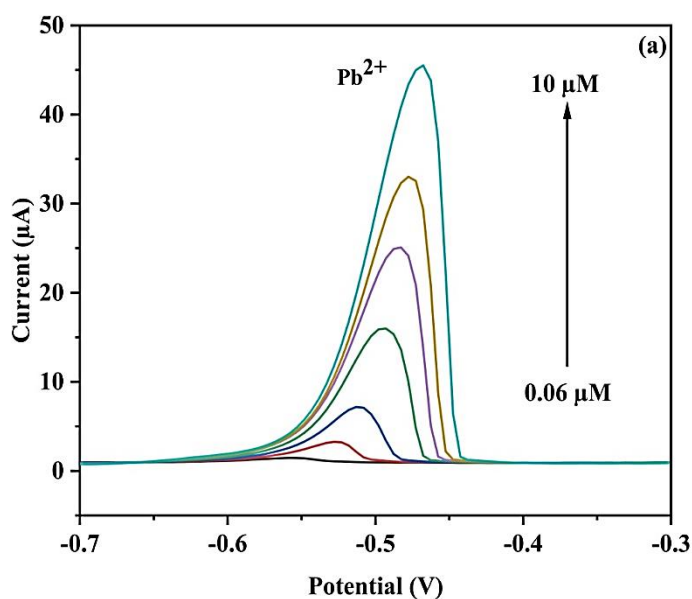
Les réponses électrochimiques de  $10 \text{ }\mu\text{M}$  de Pb (II) dans une solution de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de SBA (pH=5) sur différentes électrodes ont été étudiées à l'aide de la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV). Comme le montre la figure IV.5, un petit pic d'oxydation a été observé au niveau de l'électrode en carbone vitreux nue. Lors de l'application du  $\text{NiO}_2$ -chitosane à la surface de l'électrode, le courant de pic d'oxydation a augmenté de manière significative.



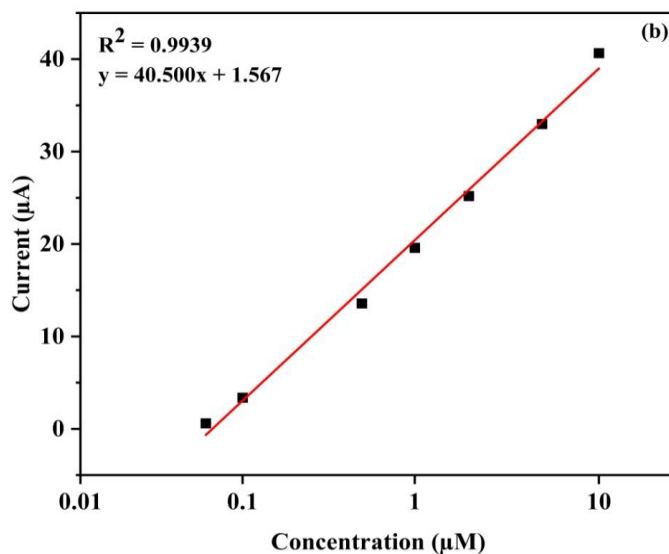
**Figure IV.5.** Allure des Voltammogrammes des électrodes GCE et  $\text{NiO}_2$ -chitosane/GCE dans une solution de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de SBA (pH=5,0) pour  $10 \text{ }\mu\text{M}$  de Pb (II).

## IV.5. Étude en voltammétrie à impulsion différentielle

La Figure IV.6 montre les courbes de voltammétrie à impulsion différentielle du Pb (II) sur le  $\text{NiO}_2$ -chitosane/GCE à diverses concentrations. Les courants de pic d'oxydation sont proportionnels à la concentration de Pb (II) sur une plage étendue de 0,06 à 10  $\mu\text{M}$ . L'équation linéaire est  $I (\mu\text{A}) = 40,500x (\mu\text{M}) + 1,567$  ( $R^2 = 0,98$ ), et la limite de détection est de l'ordre de 0,06 $\mu\text{M}$  ( $S/N = 3$ ).



**Figure IV.6.a.** Voltammogrammes du Pb (II) sur l'électrode modifiée au  $\text{NiO}_2$ -chitosane dans le SBA à pH = 5.



**Figure IV.6.b.** Corrélation entre le courant de pic et la concentration du plomb.

Nous avons comparé nos résultats à ceux de la littérature obtenue par d'autres méthodes électrochimiques. Nos résultats indiquent que la méthode que nous proposons présente une limite de détection très basse, ainsi qu'une plage linéaire plus étendue, comme le montre le Tableau 1.

**Tableau IV.2.** Comparaison des performances analytiques de notre méthode avec d'autres méthodes utilisant différents matériaux d'électrode pour la détermination du Pb (II)

Électrode modifiée	Limite de détection ( $\mu\text{M}$ )	Plage linéaire ( $\mu\text{M}$ )	Référence
GO/MWCNTs/Bi/GCE	0,001	5-100	[12]
CDs/AuNPs/SPCE	4,2	10-27	[13]
CN-polymer/GCE	0,8	0,5-30	[14]
Na-MPCS-COCys-GCE	0,1	0,1-0.8	[15]
NH <sub>2</sub> -MIL-53(Cr)	6,3	0,4-80	[16]
RGO/Bi/CPE	0,55	20-120	[17]
Alk-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /GCE	8,495	20,72–310,8	[18]
NiO <sub>2</sub> -CH	0,06	0.06-10	Résultat obtenu

#### IV.6. Conclusion

Dans cette étude, il a été démontré que le chitosane extrait peut être fonctionnalisé avec divers oxydes métalliques, notamment le TiO<sub>2</sub> et le NiO<sub>2</sub>, favorisant ainsi la production de matériaux électroactifs. De plus, les résultats obtenus montrent que la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV) est une méthode adaptée et efficace pour la détection analytique des ions cadmium (II) et plomb (II), même à des concentrations très faibles. L'utilisation de cette technique confirme la sensibilité et la fiabilité des capteurs développés.

L'électrode modifiée TiO<sub>2</sub>-CH/GCE a présenté une réponse linéaire dans la plage de concentration des Cd<sup>2+</sup>, s'étendant de 0,03 µM à 10 µM, avec une limite de détection minimale atteignant 0,03 µM. Ces performances démontrent la haute sensibilité du capteur, comme un outil précieux et polyvalent pour le suivi environnemental. De même, l'électrode NiO<sub>2</sub>-CH/CPE a présenté une réponse linéaire dans la plage de concentration de Pb<sup>2+</sup> de 0,06 à 10 µM, avec une limite de détection minimale de 0,06 µM.



*Conclusion générale*

**Références bibliographiques**

- [1] G. Zhou, X. Xu, W. Zhu, B. Feng, & J. Hu, (2015). Dispersedly embedded loading of  $Fe_3O_4$  nanoparticles into graphene nano sheets for highly efficient and recyclable removal of heavy metal ions. *New Journal of Chemistry*, 39(9), 7355-7362.
- [2] S. Wen, X. Zhu, Q. Huang, H. Wang, W. Xu, & N. Zhou, (2014). Solid phase ligand-less extraction of cadmium (II) using a silica gel modified with an amino-functionalized ionic liquid. *Microchimica Acta*, 181, 1041-1047.
- [3] J. Wannassi, N. Missaoui, C. Mabrouk, H. Barhoumi, R. D. Crapnell, Jaffrezic-Renault and H. Kahri, (2023). Electrochemical Sensors Based on Metal-Organic Framework and Conductive Polymer HKUST-1@ PANI for High-Performance Detection of Lead Ions. *Journal of The Electrochemical Society*, 170(11), 117504.
- [4] S. Dipendu, B. Soukaina, E. Van Bramer Scott, & C. Jihua, (2016). Noncompetitive and Competitive Adsorption of Heavy Metals in Sulfur-Functionalized Ordered Mesoporous Carbon.
- [5] C. Zhang, Y. Zhou, L. Tang, G. Zeng, J. Zhang, B. Peng, & J. Zhu, (2016). Determination of  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  based on mesoporous carbon nitride/self-doped polyaniline nanofibers and square wave anodic stripping voltammetry. *Nanomaterials*, 6(1), 7.
- [6] G. H. Hwang, W. K. Han, J. S. Park, & S. G Kang, (2008). Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bis muth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, 76(2), 301-308.

- [7] H. C. Hu ChengGuo, W. K. Wu KangBing, D. X. Dai Xuan, & H. S. Hu ShengShui, (2003). Simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) at a diacetyl dioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry.
- [8] P. K. Sahoo, B. Panigrahy, S. Sahoo, A. K. Satpati, D. Li, & D. Bahadur, (2013). In situ synthesis and properties of reduced graphene oxide/Bi nanocomposites: as an electroactive material for analysis of heavy metals. *Biosensors and Bioelectronics*, 43, 293-296.
- [9] P. K. Q. Nguyen, & S. K. Lunsford, (2013). Square wave anodic stripping voltametric analysis of lead and cadmium utilizing titanium dioxide/zirconium dioxide carbon paste composite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 711, 45-52.
- [10] J. Ping, Y. Wang, J. Wu, & Y. Ying, (2014). Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk. *Food Chemistry*, 151, 65-71.
- [11] D. Yang, L. Wang, Z. Chen, M. Megharaj, & R. Naidu, (2014). Anodic stripping voltametric determination of traces of Pb (II) and Cd (II) using a glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles. *Microchimica Acta*, 181, 1199-1206.
- [12] G. Aragay, J. Pons, & A. Merkoçi, (2011). Enhanced electrochemical detection of heavy metals at heated graphite nanoparticle-based screen-printed electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 4326-4331.
- [13] M. Y. Pudza, Z. Z. Abidin, S. Abdul-Rashid, F. M. Yasin, A. S. M Noor, & J. Abdullah, (2020). Selective and simultaneous detection of cadmium, lead and copper by tapioca-derived carbon dot-modified electrode. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 13315-13324.

- [14] A. Afkhami, H. Ghaedi, T. Madrakian, & M. Rezaeivala, (2013). Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of Pb (II) and Cd (II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base. *Electrochimica Acta*, 89, 377-386.
- [15] Y. Zhang, J. Zhang, Y. Liu, H. Huang, & Z. Kang, (2012). Highly ordered three-dimensional macroporous carbon spheres for determination of heavy metal ions. *Materials Research Bulletin*, 47(4), 1034-1039.
- [16] H. Guo, D. Wang, J. Chen, W. Weng, Huang, M., & Zheng, Z. (2016). Simple fabrication of flake-like  $NH_2$ -MIL-53 (Cr) and its application as an electrochemical sensor for the detection of  $Pb^{2+}$ . *Chemical Engineering Journal*, 289, 479-485.
- [17] P. K. Sahoo, B. Panigrahy, S. Sahoo, A. K. Satpati, D. Li, & D. Bahadur, (2013). In situ synthesis and properties of reduced graphene oxide/Bi nanocomposites: as an electroactive material for analysis of heavy metals. *Biosensors and Bioelectronics*, 43, 293-296.
- [18] X. Zhu, B. Liu, H. Hou, Z. Huang, K. M. Zeinu, L. Huang, & J. Yang, (2017). Alkaline intercalation of  $Ti_3C_2$  MXene for simultaneous electrochemical detection of Cd (II), Pb (II), Cu (II) and Hg (II). *Electrochimica Acta*, 248, 46-57.

## **Conclusion générale**

Au cours de cette thèse, nous avons développé une méthode qui prend en compte le respect l'environnement, basée sur la valorisation du chitosane extrait de carapaces de crevettes rejetées, pour mettre au point des capteurs impédimétriques permettant la détection des ions plomb  $Pb^{2+}$  de manière simple et économique.

Les résultats obtenus mettent en évidence la possibilité de fonctionnaliser le chitosane avec différents oxydes métalliques, ce qui conduit à une amélioration notable des performances des capteurs. Par ailleurs, la spectroscopie d'impédance électrochimique se révèle être une méthode efficace, même à des concentrations très faibles de plomb.

Les analyses théoriques réalisées dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) confirment une interaction significative entre l'ion plomb et le chitosane, en accord avec les observations expérimentales. Cette interaction est caractérisée par une longueur de liaison courte de 2,57 Å et une énergie d'adsorption de -91,41 kJ/mol.

Les électrodes à base de chitosane préparé et fonctionnalisé ont présenté de bonnes performances analytiques en tant que capteurs impédimétriques, avec une large plage linéaire ( $10^{-6}$ – $10^{-4}$  M) et une faible limite de détection de l'ordre de  $3,10^{-7}$  M, ce qui les rend prometteurs pour les applications de surveillance des eaux usées.

Enfin, comme perspectives, nous envisageons d'étudier l'incorporation de nanomatériaux avec le chitosane visant à lui conférer de nouvelles fonctionnalités et améliorant par conséquent ses performances analytiques, en tenant compte de plusieurs aspects :

- Amélioration de la sensibilité.
- Amélioration de la sélectivité des capteurs
- Intégration dans des dispositifs miniaturisés pour des applications sur le terrain.