



Année Universitaire : 2015-2016

**Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Elaboration d'une électrode de cuivre
modifiée par un film de polymère pour
l'électro-oxydation du phénol**

Présenté par:

- MOUTCINE ABDELAZIZ

Encadré par:

**- HARRACH AHMED
- CHTAINI ABDELILAH**

Soutenu Le 17 Juin 2016 devant le jury composé de:

**- Pr. HARRACH AHMED
- Pr. SABIR SAFIA
- Pr. HAZM JAMAL EDDINE**

**Stage effectué à : Laboratoire d'Electrochimie
Moléculaire et Matériaux Inorganiques,
FST Béni Mellal**



Remerciements :

Ce Travail a été effectué sous la direction du Professeur **Mr CHTAINI Abdelilah** au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, et l'encadrement de **Mr HARRACH Ahmed**. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour leur encadrement de qualité et pour m'avoir accordé leur confiance. Merci pour avoir toujours été disponibles et pour avoir été à mon écoute, pour m'avoir guidée tout en me laissant libre dans mes choix. Merci tout particulièrement pour leur soutien scientifique.

Je tiens également à exprimer à l'ensemble de mes encadrants, mes sincères remerciements pour les nombreuses heures investies dans la correction du présent travail.

Je veux remercier ici très sincèrement les membres de mon jury **Mm Safia SABIR** et **Mr HAZM Jamal Eddine**, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de le juger.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des enseignants du département de Chimie qui m'ont apporté un soutien incommensurable durant ma formation académique et qui m'ont également fait bénéficier de leurs expériences.

J'aimerais adresser un grand merci à tous mes collègues **EDDAHMI Mohamed**, **Olivier**, **SAADANE Hind** et **ENNACHET Madiha**, **MAJDOUB Mohammed**, **ANFAR Zakaria**, **NAJIM Mohammed**, **BENDAHOU Amine** avec qui j'ai passé de très bons moments.

J'exprime toute ma reconnaissance à mes parents et mes sœurs, mes frères pour m'avoir soutenu durant toutes mes années d'étude et tous sacrifices qu'ils ont consentis pour moi. Sans eux rien n'aurait été possible.

Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive, aussi je remercie tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Merci à tous et en route pour la suite

SOMMAIRE :

Introduction Générale	1
Chapitre I: Généralité Bibliographique:	
I.Introduction	2
I.1 La pollution de l'eau	2
I.1.1 Sources de la pollution	2
I.1.2 Types de polluants	2
I.2 Les polluants organiques et leurs impacts environnementaux	3
I.2.1 Toxicité	3
II. Généralités sur le Phénol :	3
II.1. Introduction :	3
II.2. Propriétés physico-chimiques du phénol	4
II.3. Toxicité du phénol	4
II.4. Méthodes d'analyse du phénol	5
III. Mode de détection des substances chimiques par voie électrochimique :	5
III.1. Généralités sur les électrodes modifiées	5
III.1.1. Modification de la surface des électrodes solides	6
III.1.1.1. Modification covalente	6
III.1.1.2. Modification par adsorption :	6
a) Adsorption physique :	6
b) Adsorption Chimique :	6
III.2. Application des électrodes modifiées	6
III.2.1. Les électrodes métalliques	6
c) Electrodes à base des métaux purs	7
d) Electrodes à base des métaux supportés ou additionnées	7
III.2.2. Les électrodes non métalliques	7
IV. Biocapteur :	8
IV.1. Introduction et historique :	8
IV.2. Définition :	8
IV.3. Les biocapteurs électrochimiques:	9
IV.3.1. Les Biocapteurs potentiométriques :	9
IV.3.2. Les biocapteurs conductimétriques	10
IV.3.3. Les biocapteurs ampérométriques :	10
V. L'oxydation électrochimique pour la dépollution	11
V.1. Electrochimie indirecte: Electro-Fenton	12
V.2. Electrochimie directe: Oxydation anodique	12
V.3. L'oxydation électrochimique d'un composé organique en solution aqueuse	12
V.3.1. Oxydation directe	12

VI. Les bactéries	13
VI.1. Généralités	13
VI.2. Classification des bactéries	13
VI.2.1. Classification selon la forme :	13
VI.2.2. Classification selon la structure de la paroi : Bactérie Gram+ et Gram-	13
VI.2.3. Classification selon la température optimale de croissance.	14
VI.3. Bactéries pathogènes	14
VI.3.1. Staphylococcus: une bactérie commensale et un agent pathogène [64] :	14
VI.3.2. Caractères généraux	15
VI.4. Utilisation des films de polymères pour immobilisation des bactéries	15
VI.4.1. Introduction	15
VI.4.2. Immobilisation des bactéries dans des films polymères électrogénérés :	15
VIII. Conclusion	16

Chapitre II : Partie Expérimentale

I. La voltamétrie	17
I.1. Composants et principes des techniques voltamétriques.	17
I.2. Analyses voltamétriques [73]	18
I.2.1. La voltamétrie cyclique	18
I.2.2. La voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry)	21
II. Mesure d'impédance électrochimique	22

Chapitre III : Electro-oxydation du phénol sur l'électrode de cuivre

I. Partie expérimentale :	25
I.1. Appareillage et Matériels :	25
I.2. Réactifs et Produits chimiques	25
I.3. Procédure :	25
II. Résultats et discussion	26
II.2. Analyse électrochimique du phénol :	26
II.2.1. Oxydation du phénol sur électrode de cuivre :	26
II.2.2. Oxydation du phénol sur l'électrode de cuivre en présence des bactéries :	28
II.2.2.1. Courbe d'étalonnage :	30
II.2.3. La modification de la surface de l'électrode de cuivre par un polymère :	32
II.2.3.1. Oxydation de phénol à la surface de cuivre modifié par un polymère :	33
II.2.4. Oxydation de phénol à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par le polymère, en présence des bactéries :	35
III. Discussion :	38
IV. Conclusion général :	38

Liste des figures :

Figure 1: Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur [47].	9
Figure 2 : Les différents types de détection électrochimique.	9
Figure 3 : Schéma du principe de fonctionnement des trois types de biocapteurs ampérométriques : (a) sans médiateur, (b) avec médiateur, (c) avec transfert direct.	11
Figure 4 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.	17
Figure 5 : Fonction imposée.	19
Figure 6: Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution.	19
Figure 7: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.	22
Figure 8: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.	22
Figure 9: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω . Cas idéal où les pulsations ω_c , ω_a , ω_d sont suffisamment différentes les uns des autres.	23
Figure 10 : Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre (A) en absence de phénol (B) en présence de phénol 0,01 M ;(C) 0,02 M phénol dans 1M de NaCl (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.	26
Figure 11 : Voltamogrammes à onde carrée obtenus par électrode de cuivre (a) en absence de phénol et (b) en présence de phénol 0,01 M ;(c) 0,02 M	27
Figure 12: Les diagrammes d'impédance du cuivre (a) en absence de phénol (b) (c) (d) en présence de phénol 0,01 M ; 0,02 M ; 0,03.	28
Figure 13 : Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre (a) présence de phénol seul (b) présence de phénol et les bactéries dans NaCl de 1M (pH=5), 100 mV/S.	29
Figure 14: Voltamogrammes a onde carrées obtenus par électrode de cuivre (a) présence de phénol seul (b) présence de phénol et les bactéries dans NaCl de 1M (pH=5), 100 mV/S.	29
Figure 15: Diagrammes d'impédance de l'électrode de cuivre (a) en présence de phénol (b) les bactéries en présence de phénol.	30
Figure 16: Voltamogrammes enregistré pour l'électrode de cuivre. Effet de la concentration de phénol, 0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.04 M - 100 mV/S.	31
Figure 17 : Influence de la concentration du phénol sur l'intensité des pics de réduction obtenus par VC à la surface de Cuivre.	31
Figure 18: Voltamogrammes cycliques de l'électropolymérisation de monomère et la formation d'un film à la surface de cuivre dans 1 M de NaCl (pH = 5), 100 mV.S ⁻¹	33
Figure 19 : Voltamogrammes cycliques de l'effet de concentrations du phénol (de 0.05M - 0.07M) dans 1 M de NaCl (pH = 5) sur Cu modifier par polymère, V= 100 mV.S ⁻¹ .	34
Figure 20: Influence de la concentration de phénol sur les diagrammes d'impédance du cuivre modifié par polymère; 0.01 (a), 0.01 (b), 0.03 (c), 0.04 (d).	34

Figure 21: Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre modifiée par polymère (a) polymère en présence de phénol (b) polymère et les bactéries en présence de phénol dans 1M de NaCl (pH=5), 100 mV/S. _____ 35

Figure 22: Voltamogrammes à onde carrées obtenus par électrode de cuivre modifiée par polymère (a) polymère en présence de phénol (b) polymère et les bactéries en présence de phénol dans 1M de NaCl (pH=5), 100 mV/S. _____ 36

Figure 23: Influence de la concentration de phénol sur les diagrammes d'impédance du cuivre modifié par polymère encapsule les bactéries; 0.01 (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0.05 (d). _____ 36

Figure 24 : Diagrammes d'impédance de cuivre modifié par polymère (a) en présence de phénol (b) les bactéries en présence de phénol. _____ 37

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques du phénol. _____ 4

Tableau 2: les densités de courants obtenus par SWV en fonction de concentration. _____ 32

Tableau 3: Paramètres électrochimiques d'impédance (R1 étant la résistance de l'électrolyte et R2-R1 la résistance de transfert, et C la capacité du double couche). _____ 37

Abréviations :

ECS :	Électrode à calomel saturée
CE :	Électrophorèse capillaire
SWV :	Voltamétrie à onde carrée
VC :	Voltamétrie cyclique
DPASV :	Voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée.
DPP :	Polarographie pulsionnelle différentielle
ASV :	Voltamétrie par redissolution anodique
DPV :	Voltamétrie pulsionnelle différentielle
LD :	Limite de détection
LQ :	Limite de quantification
SD :	Seuil de décision.

Introduction Générale :

L'intérêt porté à l'environnement et la recherche sur les électrodes modifiées ont connu une augmentation remarquable durant les dernières décennies. L'actualité de ces études peut s'analyser en examinant les publications majeures qui ont jalonné ces dernières années, ce qui permet d'observer la situation des thèmes récurrents et de détecter les thèmes émergents. La préoccupation commune et relativement nouvelle qui sous-tend la plupart des travaux, qu'ils proviennent des groupes industriels ou des équipes universitaires, est la prise en compte des problèmes écologiques et environnementaux.

Les électrodes modifiées peuvent être des solides (graphite, carbone vitreux, silicium, diamant dopé.), des métaux solides (or, platine, palladium) ou liquides (mercure,...).

En générale, la réduction et l'oxydation électrochimique de ces composés est influencée par plusieurs facteurs, tels que, le pH, la nature de l'électrode, la nature de l'électrolyte, la concentration du réactant, la température, etc...

L'objectif est de développer des électrodes modifiées et des méthodes électrochimiques pour la détection de quelques polluants spécifiques, issus de la synthèse organique, tels que le phénol. Certes, ces produits de synthèse présentent des valeurs ajoutées pour les industries pharmaceutiques et chimiques, mais leurs toxicités chroniques présentent un danger permanent à la vie humaine, l'agriculture et aussi aux nappes phréatiques. L'élaboration de méthodes d'analyse précises, sensibles et rapides est une nécessité. Le travail de recherche présenté dans ce stage, s'inscrit dans la continuité de précédentes études réalisées à LEMMI. Il s'agit des électrodes métalliques de cuivre, l'activité électrochimique intrinsèque des électrodes, ainsi que l'effet de la cinétique de l'incorporation des composites ont été évalués principalement par voltamétrie cyclique (VC) et voltamétrie à onde carrée (SQW).

La présentation de cette étude est structurée en cinq parties :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les différents aspects de la pollution et les caractéristiques physico chimiques des substances polluantes étudiées. Nous rappellerons aussi les différents modes de modifications d'électrode de cuivre

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les principes des techniques utilisées au cours de la réalisation de ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons, d'une part la caractérisation d'électrode de cuivre modifiée par le polymère pour l'électro oxydation du phénol

Chapitre I
Généralités bibliographiques

I.Introduction :

L'objet de ce chapitre est de définir les différentes sources et types de pollutions, les procédés de traitement déjà existants, de situer d'une part l'apport de la technique électrochimique dans la dépollution des effluents, d'autre part les limites de cette technique pour le traitement des effluents dilués et de finir avec un état de lieu sur le couplage adsorption/ dégradation électrochimique et les différents adsorbants utilisés.

I.1 La pollution de l'eau :

I.1.1 Sources de la pollution :

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [1-2].

I.1.2 Types de polluants :

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être organiques, minéraux ou métalliques. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent, soit soluble. Dans certaines conditions, des polluants peuvent se rassembler sous forme de colloïdes, c'est-à-dire des agrégats dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques. Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. De plus, certains polluants peuvent être présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différents substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. En matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents et notamment la présence de polluants différents impliquent donc de mettre en œuvre des procédés ciblés en fonction de la nature de l'effluent (nature chimique, concentration) [2-3]. Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

- Une pollution biodégradable (matière organique). Par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes.
- Une pollution toxique qui provient des activités humaines telles que l'agriculture.
- Des pollutions azotées et phosphorées.
- Des pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, des rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, des transports, de la métrologie et de la santé [2].

I.2 Les polluants organiques et leurs impacts environnementaux :

Dans cette étude, on s'intéresse aux polluants organiques ayant une forte solubilité dans l'eau. Les polluants organiques solubles sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus classés en phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques provient des effluents d'usines de grandes activités industrielles : le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, etc. [4]. Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution.

I.2.1 Toxicité :

La dispersion de composés organiques du type aromatique et plus précisément celles des dérivés phénoliques, les colorants, les pesticides... dans les eaux ont un impact important sur la faune et la flore. Ces substances est très toxiques peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [5]. Certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants [6].

La toxicité de ces produits sur des organismes aquatiques ainsi que sur des mammifères a été étudiée par de nombreux chercheurs. Par exemple, une concentration de phénol de l'ordre de 1 ppm dans l'environnement aquatique peut provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons. Alors que pour une exposition de 96 h, des concentrations comprises entre 10 et 100 ppm sont considérées comme létales pour la plupart des espèces marines [7].

II. Généralités sur le Phénol :

II.1. Introduction :

Le phénol est considéré comme la molécule modèle des effluents contenant des cycles aromatiques, en effet, il se retrouve dans la pétrochimie, les industries pour les textiles, peintures, pesticides, colorants, pharmacie,... De plus, lorsque la concentration de phénol est supérieure à 5

ppm, les procédés biologiques sont inefficaces et en dessous de 4000 ppm, il ne peut être extrait de manière économique par extraction liquide-liquide [8].

II.2. Propriétés physico-chimiques du phénol :

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre [9].

En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge.

A 25 °C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g/l), il l'est en toute proportion à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle [10]

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Paramètres	Valeurs
Masse molaire (g/mol)	94,11
Point de fusion (°C)	40,9
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	181,8
Densité g/cm ³ à 14 °C	1,07
Solubilité dans l'eau (g l ⁻¹)	98

Tableau1 : Propriétés physicochimiques du phénol.

II.3. Toxicité du phénol :

Le phénol est un composé toxique qui est facilement absorbé par la peau et les voies respiratoires et digestives. Il est reconnu pour affecter le système nerveux central et provoquer des dommages au foie et aux reins [11]. Le contact avec la peau provoque des brûlures et même un empoisonnement pouvant mener à la mort. Le contact oculaire provoque de graves lésions pouvant résulter en une cécité. L'inhalation de vapeurs ou de poussières de phénol peut aussi entraîner un empoisonnement [12]. Lorsque le phénol est chauffé, il dégage des vapeurs toxiques et les risques d'incendie sont accrus. Le phénol devrait être stocké loin des oxydants forts dans un endroit frais, bien ventilé, à l'abri de la lumière et loin de toute source d'ignition. La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est à éviter car elle est violente et même explosive [13].

II.4. Méthodes d'analyse du phénol :

Plusieurs techniques ont été décrites pour la détermination des phénols, telles que, l'extraction membranaire [14], extraction liquide-liquide [15,16] et chromatographie en phase gazeuse [17,18] et des techniques plus sophistiquées, telles que, l'extraction assistée par micro-ondes [19,20], l'extraction par fluide supercritique [21,22].

Les électrodes modifiées sont en particulier largement utilisées en analyse de traces des polluants chimiques [23,24].

III. Mode de détection des substances chimiques par voie électrochimique :**III.1. Généralités sur les électrodes modifiées :**

Un des objectifs essentiels des électrochimistes est le contrôle de la réactivité de l'interface électrode-solution. L'application d'un potentiel permet de faire varier le niveau énergétique de l'interface mais généralement sans contrôle de sélectivité. De façon à imposer et à contrôler les propriétés de l'interface, de nombreux chercheurs de plusieurs disciplines ont modifié la surface d'électrodes par toutes sortes de composés organiques ou organométalliques [25-26]. Depuis l'électropolymerisation du pyrrole par Diaz et ses collaborateurs [27], les électrodes modifiées ont été essayées dans des domaines d'applications divers : photosensibilisation, électrochromisme, anticorrosion [28], batterie et accumulateur de faible poids, et également électrocatalyse [29,30].

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée [31] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques a été délibérément fixée. Les premiers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [32] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réaction électrochimique. A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des électrodes modifiées chimiquement ont fait appel à l'adsorption ou à la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif [33,34]. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactif, opération généralement réalisée par l'adsorption de film de polymères à la surface de l'électrode, qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle [35,36].

Il existe deux procédures importantes de modification des électrodes que nous allons décrire brièvement.

III.1.1. Modification de la surface des électrodes solides :

Cette procédure a été adoptée par plusieurs auteurs pour la détection des micropolluants organiques et inorganiques.

III.1.1.1. Modification covalente :

Elle implique des liaisons covalentes entre la surface de l'électrode et le modificateur pour former une monocouche. On peut citer le travail de J. Schreurs et *al.* [37] qui ont étudié la liaison de l'ion cobalt (Co^{2+}) par une fonction amide à la surface d'une électrode de carbone vitreux.

III.1.1.2. Modification par adsorption :

Cette stratégie a été adoptée par plusieurs auteurs [38-39]. Les métaux tels que le platine, l'or, l'argent et l'acier sont depuis longtemps utilisées en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption.

On a progressivement été amené à distinguer deux grands types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique ou encore la physisorption et chimisorption respectivement.

a) Adsorption physique :

Aucune liaison chimique n'est formée entre le substrat et l'électrolyte, leurs nuages électroniques demeurent séparés mais ils subissent une déformation. La forme la plus simple de l'adsorption physique est électrostatique : liaison d'un ion avec une charge de surface. Les molécules neutres peuvent aussi être sujettes à une adsorption physique par l'intermédiaire des forces de Van Der Waals. Ainsi, les charges électriques libres.

b) Adsorption Chimique :

Il y a formation d'une liaison de coordination entre un atome polaire de la molécule et un atome du métal.

L'adsorption d'une molécule ne met pas en jeu des énergies suffisantes pour la dissocier, elle se situe alors à environ 6-8 Å de la surface. L'adsorption chimique est cinétiquement plus lente que l'adsorption physique.

III.2. Application des électrodes modifiées :

III.2.1. Les électrodes métalliques :

Les électrodes métalliques se répartissent eux-mêmes en électrodes métalliques purs d'où un seul constituant, le métal lui-même, et électrodes à plusieurs constituants. Dans les premiers on

rencontre des poudres métalliques, des fils, des feuilles, des films évaporés ou des métaux colloïdaux. Dans les secondes on trouve les métaux supportés ou additionnés.

c) Electrodes à base des métaux purs :

Les métaux tels que le platine, l'argent, l'or et l'acier sont depuis longtemps utilisés [33,34] en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption. L'électro-oxydation des molécules organiques est affectée par la nature et la structure des substrats [40,41].

d) Electrodes à base des métaux supportés ou additionnés :

Le métal peut être simplement dispersé sur un support dans le but d'accroître sa surface spécifique sans que le support ne joue de rôle catalytique. Il peut encore être additionné de certaines substances qui améliorent son activité. En fin, il arrive que le support soit catalytiquement actif et que l'on ait ce que l'on appelle un catalyseur bifonctionnel. Comme exemple important de ce dernier cas, on peut citer les catalyseurs dans lesquels le platine et le palladium sont supportés sur le charbon actif pour l'oxydation de l'acide formique [42].

Le Dépôt de précurseur s'effectue par imprégnation (faible interaction précurseur/support), par échange de ligands ou par échange d'ions.

La méthode par imprégnation consiste en un dépôt du métal sur la surface du support par adsorption physique (interaction par force de Van Der Waals). Dans ce cas la faible interaction précurseur/support ne permet généralement pas d'obtenir une dispersion très élevée.

La méthode par échange ionique consiste en un échange anionique ou cationique, entre les solutions de précurseur métallique et certains sites particuliers du support. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'obtention d'une grande dispersion de la phase active que l'on veut déposer. La plupart des supports oxydes peuvent adsorber soit des acides soit des bases. Toutefois le point d'équilibre pour ce caractère amphotère se situe dans des zones de pH fort différentes selon la nature du support.

III.2.2. Les électrodes non métalliques :

Ces solides peuvent être utilisés soit à l'état massif, ce qui est le cas le plus fréquent, soit sous forme de film à la surface du métal de base massif [43]. Le film d'oxyde peut être préparé par oxydation ménagée et contrôlée du métal.

IV. Biocapteur :

IV.1. Introduction et historique :

Le premier biocapteur a été l'œuvre de Leland Clark en 1950 dans le but de mesurer la concentration en oxygène dissous dans le sang [44]. En 1962, ce même biocapteur est adapté afin de quantifier le taux (ou concentration) de glucose dans le sang [45]. Puis en 1967, Updike et Hicks élaborent les premières électrodes enzymatiques [46]. Depuis les années 70, un effort considérable a été fait dans leur développement du fait de leurs applications dans des domaines divers (médecines, agro-alimentaires, environnement). En effet, de par leur petite taille, leur facilité d'utilisation et la possibilité de les utiliser sur site.

IV.2. Définition :

On peut considérer, en général, que le biocapteur est la combinaison d'un composant biologique appelé BIORECEPTEUR et d'un TRANSDUCTEUR qui représente en fait le mode de détection, afin d'assurer la transformation du phénomène biologique en signal électrique [47].

Le biorécepteur constitue le premier maillon du biocapteur : il sert à identifier l'espèce à détecter grâce à son site particulièrement sélectif. Le biorécepteur assure ainsi la reconnaissance moléculaire, associée ou non à la transformation de l'espèce à mesurer. Cette modification, très localisée, de l'espèce présente dans l'échantillon, se fait généralement par l'intermédiaire d'une enzyme immobilisée qui transforme ce substrat en un produit détectable par le transducteur : c'est le cas des capteurs enzymatiques.

Le transducteur représente l'autre élément du biocapteur. Il sert à exploiter la modification biochimique du substrat par le biorécepteur pour la transformer en signal électrique. Dans le sens général, on peut dire que le transducteur assure la conversion d'un type d'énergie dans un autre. Suivant le type de modification biochimique, on choisira le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux le travail assuré par le biorécepteur et obtenir un signal sensible, facilement exploitable et avec un minimum de bruit de fond. Un faible bruit de fond au niveau du transducteur assurera un seuil de détection plus bas et améliorera les performances du biocapteur [48].

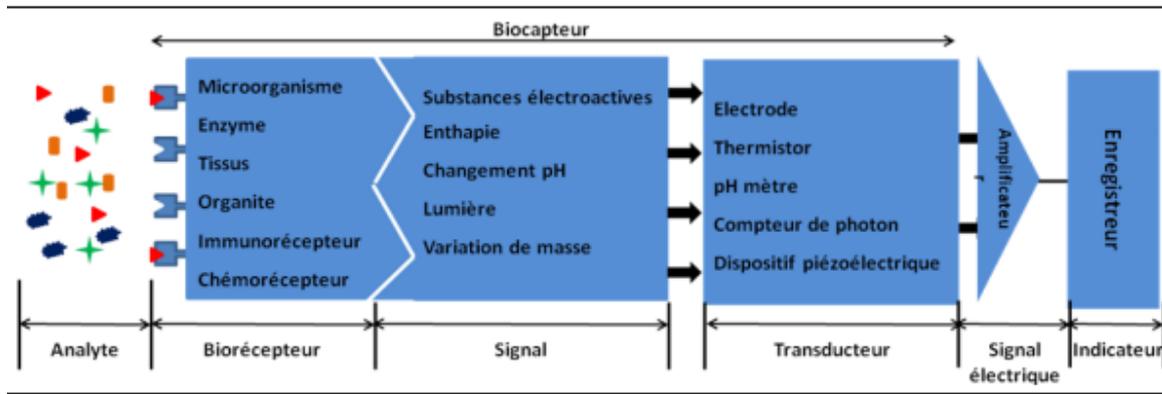


Figure 1: Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur [47].

IV.3. Les biocapteurs électrochimiques :

Les biocapteurs électrochimiques ont pour principe l'immobilisation du biorécepteur sur l'électrode. L'addition d'un substrat provoque une réponse biochimique, transformée en un signal électrique pouvant être amplifié et mesurable. Les biocapteurs électrochimiques ont donc pour principaux avantages leur simplicité, leur coût de revient relativement faible et leur rapidité de réponse. Ces biocapteurs peuvent être ampérométriques, potentiométriques ou conductimétriques.

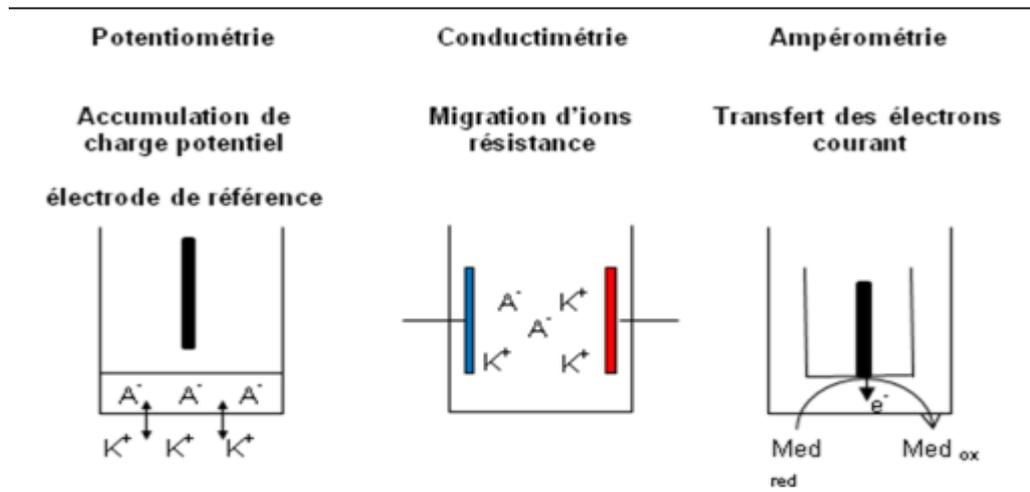


Figure 2 : Les différents types de détection électrochimique.

IV.3.1. Les Biocapteurs potentiométriques :

Les biocapteurs potentiométriques mesurent la différence de potentiel entre une électrode active et une électrode de référence [49]. Ils sont composés d'une membrane sensible à une espèce donnée. En mettant cette surface en contact avec l'espèce spécifique à celle-ci, un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration est engendré. Ces biocapteurs mesurent généralement les variations de pH et de concentrations ioniques. Il existe deux modes d'utilisation

de ces biocapteurs : soit on impose un courant dans le circuit, c'est la potentiométrie à courant imposé ; soit on impose aucun courant, c'est la potentiométrie à courant nul.

IV.3.2. Les biocapteurs conductimétriques :

Les biocapteurs conductimétriques [50] reposent sur le principe de modification de la conductance, G , d'un milieu par métabolisation d'espèces non chargées en espèces intermédiaires ou inversement. La conductance d'un corps est donnée par la relation ci-dessous :

$$G = \gamma \frac{S}{L}$$

- S : surface de la section perpendiculaire à la direction du courant
- L : longueur du corps
- γ : conductance spécifique ou conductivité, caractéristique du

IV.3.3. Les biocapteurs ampérométriques :

Les biocapteurs ampérométriques [51-52] font partie des dispositifs les plus répandus et les plus commercialisés. Ces biocapteurs ont une place particulière dans ce domaine puisque la biotechnologie analytique a débuté par eux suite aux travaux de Clark en 1956. Ces dispositifs reposent sur la mesure du courant produit lors d'une réaction chimique. De ce fait, ce type de capteur nécessite un biorécepteur qui consomme ou produit une espèce électroactive. La détection d'un substrat en solution est alors réalisée via l'oxydation ou la réduction de cette espèce directement à la surface de l'électrode. On distingue trois groupes de biocapteurs ampérométriques : les biocapteurs ampérométriques sans médiateur, avec médiateur et à transfert électronique direct (figure 3).

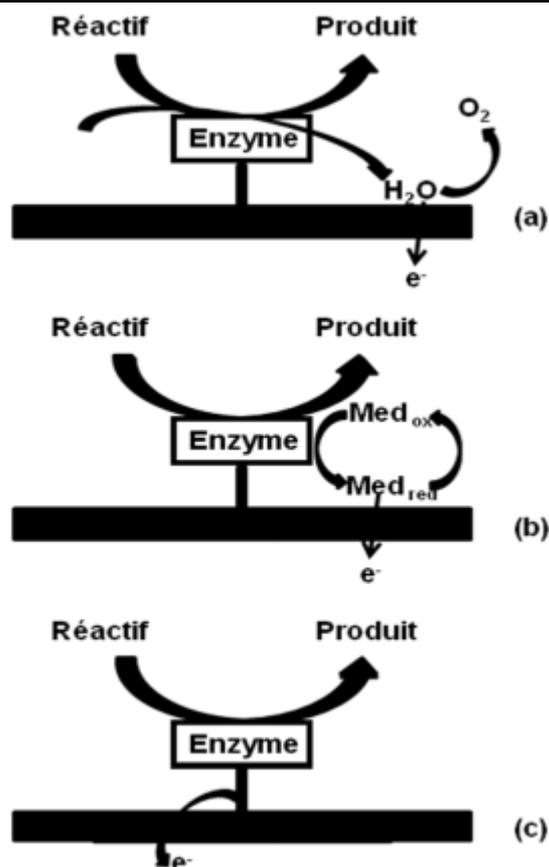


Figure 3 : Schéma du principe de fonctionnement des trois types de biocapteurs ampérométriques : (a) sans médiateur, (b) avec médiateur, (c) avec transfert direct.

Le principe du premier groupe de biocapteurs ampérométriques repose sur une détection indirecte de l'espèce cible. En effet, le courant d'oxydation (ou de réduction) enregistré à l'électrode sera dû à l'oxydation (ou la réduction) d'une espèce électroactive résultante de la réaction enzymatique. Dans le cas des biocapteurs ampérométriques du second groupe, une molécule, appelée médiateur, sera utilisée. C'est ce médiateur qui réagira à l'électrode pour donner soit un courant d'oxydation, soit un courant de réduction. De plus, il présente l'avantage d'abaisser le potentiel de détection et de faciliter le transfert des électrons. Enfin, le troisième groupe est basé sur le transfert direct des électrons entre le site actif de l'enzyme ou bactérie et l'électrode.

V. L'oxydation électrochimique pour la dépollution :

Diverses techniques électrochimiques permettent de réduire la quantité de composés organiques indésirables en solution comme : la séparation par électro-floculation [53], par électrocoagulation [54] ou les procédés d'oxydation avancée électrochimiques. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles,

soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans ce cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie, soit directement (oxydation anodique).

V.1. Electrochimie indirecte: Electro-Fenton :

Le procédé Electro-Fenton est une méthode électrochimique d'oxydation avancée, basée sur la production continue du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux. Cette production de H₂O₂ est assurée par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode à diffusion d'oxygène ou de feutre de carbone. En présence d'un catalyseur, tels que les ions Fe²⁺ ou Fe³⁺, H₂O₂ se décompose en radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton [55-56].

V.2. Electrochimie directe: Oxydation anodique :

L'électrochimie, par oxydation anodique directe sur un matériau d'électrode convenable [57-58], est une technique alternative qui comporte d'importants avantages dans certaines conditions expérimentales. Cette méthode peut apporter sa contribution dans le domaine du traitement des eaux chargées en matières organiques sous forme :

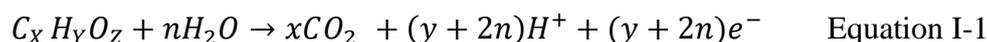
- d'un prétraitement de détoxification, permettant de transformer les molécules bioréfractaires en composés biodégradables, suivi d'un traitement biologique.
- ou d'un traitement final par oxydation totale de tous les produits organiques en dioxyde de carbone et eau. Des opérations de recyclage peuvent donc, dans ce cas, être envisagées dans le procédé et ainsi réduire la quantité et la toxicité des effluents.

Cette méthode est plus avantageuse que les méthodes conventionnelles parce que la décomposition des matières organiques dissoutes par les réactions d'oxydoréduction s'effectue à la surface de l'électrode sans addition de réactifs chimiques, ce qui évite la formation de sous-produits. Cette technique de traitement de la pollution est considérée comme propre au sens environnemental et c'est pourquoi, les efforts des industriels et des chercheurs s'orientent de plus en plus vers ces processus de traitement.

V.3. L'oxydation électrochimique d'un composé organique en solution aqueuse :

V.3.1. Oxydation directe :

L'oxydation d'un composé organique est réalisée par échange d'électrons entre la molécule et l'accepteur d'électrons (anode, oxydant). L'équation I-1 présente le bilan permettant d'atteindre le stade terminal de dioxyde de carbone en milieu aqueux.



Pour oxyder un composé sur une électrode, celle-ci doit être portée à un potentiel supérieur ou égal au potentiel d'oxydation du couple considéré. Généralement les valeurs des potentiels standard des couples $\text{CO}_2/\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ sont inférieures à celle de la formation du dioxygène par oxydation de l'eau (1,23 V/ESH) ; c'est le cas par exemple pour le phénol $E^\circ = 0,21\text{V/ESH}$. L'oxydation anodique impliquant un transfert d'oxygène depuis le solvant est en général un phénomène très irréversible. Les potentiels de demi-vague des réactions de transfert de l'atome d'oxygène, lorsqu'ils sont observés expérimentalement, sont bien supérieurs aux données thermodynamiques dans le cas de matériaux communs d'électrode (Pt, Au, PbO_2 , carbone...), mais très peu de données expérimentales sont accessibles en raison de la complexité des mécanismes. Bien que ces réactions soient thermodynamiquement possibles, les cinétiques sont limitatives [59], elles doivent donc être catalysées ou faire intervenir un oxydant plus puissant que le dioxygène. Il est possible de générer par voie électrochimique des espèces oxygénées extrêmement oxydantes.

VI. Les bactéries :

VI.1. Généralités :

Les bactéries sont des micro-organismes monocellulaires sans noyau (procaryote), elles sont microscopiques, leur dimension est de l'ordre du micromètre (0,5-5- μm). Les bactéries peuvent être saprophytes ou parasites [60], parmi les plus communément rencontrées, on trouve les Salmonelles et les Shigella qui sont respectivement des entérobactéries mobiles et immobiles. Escherichia Coli est l'une des espèces bactérienne la plus souvent rencontrée en pathologie infectieuse humaine [61].

VI.2. Classification des bactéries :

VI.2.1. Classification selon la forme :

Bien qu'il existe des milliers d'espèces différentes de bactéries, la plupart d'entre elles se répartissent en trois morphologies principales: sphérique (coques), tiges (bacilles) ou spiral (spirilles). Il existe aussi des bactéries en forme de fuseau.

VI.2.2. Classification selon la structure de la paroi : Bactérie Gram+ et Gram- :

En 1884, un médecin danois Christian Gram, classe les bactéries en deux grands groupes: bactéries Gram-positives (Gram+) et bactéries Gram-négatives (Gram-) . Ces bactéries sont par la suite traitées par l'éthanol : si la coloration reste violette alors la bactérie est dite Gram+, si la coloration devient rose alors la bactérie est Gram-. En effet, la bactérie Gram- a une paroi pauvre en peptidoglycanes donc plus fine, qui va laisser passer l'alcool, et qui décolorera le cytoplasme en éliminant le violet de gentiane. Au contraire, pour les bactéries Gram+ la paroi constitue une

barrière imperméable à l'alcool car elle est composée d'une couche de peptidoglycane plus épaisse. Elles resteront alors de couleur violette.

Les bactéries Gram+ : la paroi se présente sous forme d'une couche homogène de peptidoglycane et d'acide téichoïque. Pour de nombreuses bactéries Gram+ l'épaisseur de la couche de peptidoglycane représente à peu près 80% de la paroi cellulaire. Le reste est formé d'acides téichoïques, et de quantités mineures de lipides, de protéines et de lipopolysaccharides.

Les bactéries Gram- : la paroi est une couche mince de peptidoglycane (2 à 6 nm) entourée par une membrane externe d'environ 6 à 18 nm d'épaisseur. Les bactéries Gram- sont plus résistantes à de nombreux agents chimiques que les bactéries Gram+ [62].

VI.2.3. Classification selon la température optimale de croissance :

- Bactéries mésophiles (Esch C) : T° de croissance est celle du corps humain (37°C).
- Bactéries thermophiles (Thermus aquaticus) : T° de croissance entre 45°C et 70°C.
- Bactéries hyperthermophiles (Archaea) : T° de croissance supérieure à 80°C.
- Bactéries psychrophiles (Arthrobacter) : T° de croissance proches de 0°C.
- Bactéries psychrotrophes (Pseudomonas) : T° de développement optimal de 20 à 30°C.

VI.3. Bactéries pathogènes :

Les bactéries pathogènes causent de graves maladies infectieuses chez les humains et les animaux. La maladie bactérienne la plus commune est la tuberculose, provoquée par la bactérie *Mycobacterium tuberculosis*, qui tue environ 2million personnes par année [63]. La pneumonie est une maladie provoquée par des bactéries telles que le streptocoque et les pseudomonas. Certaines infections bactériennes (intoxication alimentaire) se contractent par ingestion ou d'eau contaminée avec des bactéries cutanées, telles que le *Shigella*, la campylobactérie.

VI.3.1. Staphylococcus: une bactérie commensale et un agent pathogène [64] :

Les bactéries du genre *Staphylococcus* sont des coques (cocci) à Gram positif, groupés en amas ayant la forme de grappes de raisin, immobiles, non sporulés, catalase positive et oxydase négative. Cette bactérie peut survivre longtemps dans l'environnement.

VI.3.2. Caractères généraux :

- Germe pyogène excellence, *S.aureus* est le microbe de la suppuration.
- Certaines souches agissent aussi par libération d'une ou de plusieurs toxines (intoxication

La fréquence et la gravité des infections à staphylocoques sont liées à trois principaux facteurs :

1. le caractère ubiquitaire du germe,
2. l'abaissement des défenses locales et générales des malades soumis à des soins intensifs, des interventions chirurgicales graves, etc.,
3. et la fréquente résistance aux antibiotiques du staphylocoque.

VI.4. Utilisation des films de polymères pour immobilisation des bactéries :**VI.4.1.Introduction :**

L'utilisation des films électropolymérisés appliqués à l'immobilisation des bactéries s'est énormément développée dans les dernières années et a fait l'objet de nombreuses revues [65-66]. La polymérisation électrochimique est un moyen simple et rapide pour l'immobilisation des bactéries à la surface d'une électrode. L'électropolymérisation est conduite à partir d'une solution contenant les monomères et les bactéries et permet le dépôt d'un film mince à la surface de l'électrode. La solution est de préférence aqueuse pour préserver le composant biologique incorporé dans le polymère au cours de son immobilisation.

VI.4.2.Immobilisation des bactéries dans des films polymères électrogénérés :

Les principaux avantages de la polymérisation des bactéries dans des films conducteurs sont la facilité de la procédure et le contrôle de la distribution spatiale de la bactérie immobilisée [65]. Cette méthode a été utilisée pour la fabrication de dispositifs miniaturisés et microélectrodes [67].

Cette technique consiste en la capture des protéines dans un environnement tridimensionnel. Des polymères non conducteurs tels que le Nafion,[68] le chitosan[69] permettent de former des membranes qui assurent un confinement étroit de la bactérie à l'électrode. La bactérie peut également être encapsulée dans des matrices inorganiques telles que les sol-gels de silice. [70] Les transferts d'électrons entre ces dépôts et l'électrode peuvent être améliorés par le piégeage simultané de nanoparticules conductrices au sein de la matière organique.[71] Les polymères électrogénérés constituent une sous-catégorie. Ils ont l'avantage de pouvoir être formés par l'oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère de base pour obtenir un polymère conducteur. Cet outil est

extrêmement puissant sur surface pour encapsuler et retenir l'espèce biologique. En mélangeant l'enzyme ou les bactéries et le monomère (ou le polymère directement) il est possible de former par oxydation un dépôt constitué de l'entité biologique encapsulée dans le polymère à la surface de l'électrode.[72].

VIII. Conclusion :

A travers cette étude bibliographique nous avons pu mettre en évidence la variabilité des propriétés physico-chimiques des électrodes modifiées et la complexité des relations entre les propriétés et les performances des adsorbants. Les travaux précédents se sont attachés à modifier spécifiquement la pâte de carbone afin de mieux comprendre leur effet sur la capacité d'adsorption. Ces travaux, parfois contradictoires sont cependant loin de répondre aux multiples questions que pose la grande complexité de l'oxydation sur carbone graphite et en particulier l'interaction oxydation- modification sur la pâte de carbone graphite qui conduit à la fois à une évolution de ses propriétés de catalyseur et d'adsorbant, lors d'oxydations successives. De plus ce type d'interactions en solution plus complexe, contenant plusieurs polluants, ou même des effluents réels n'a quasiment pas été abordé. Afin de compléter ces recherches, nous avons préparé et caractérisé des capteurs électrochimiques à base du carbone graphite, de phosphate naturel et de l'argile pour la détection de métaux lourds et des molécules organiques. Nous nous sommes attardés à suivre l'évolution des performances de ces capteurs électrochimiques et à les relier à leurs propriétés physico-chimiques.

Chapitre II
Techniques expérimentales

Dans le présent chapitre nous décrivons les fondements théoriques et pratiques sur lesquels s'appuient les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail.

I. La voltamétrie :

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés, présents dans la solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel appliquée entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'une part d'identifier un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques) et de déterminer leurs concentrations d'autre part, sans oublier son rôle dans l'étude cinétique des réactions mises en jeu.

I.1. Composants et principes des techniques voltamétriques :

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont illustrées par la figure 4. Elles sont composées par :

- Une cellule électrochimique de mesure comportant trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:
 - i) une électrode de travail (parfois appelée électrode indicatrice), constituée par l'électrode modifiée utilisée ;
 - ii) une électrode de référence (calomel saturée) reliée à un capillaire de Luggin ;
 - iii) une contre électrode constituée par une plaque de platine.
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

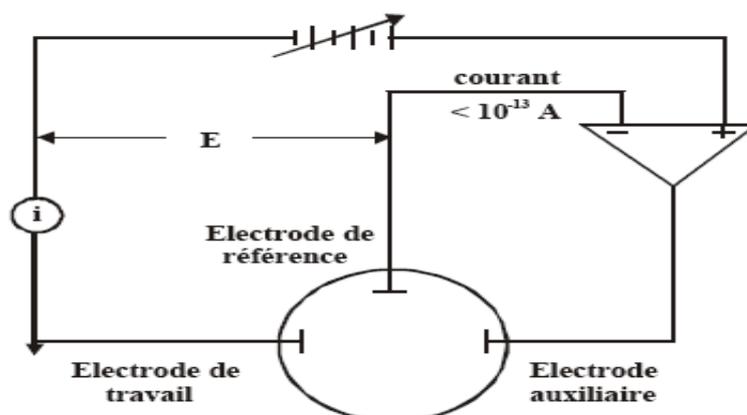


Figure 4 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

I.2. Analyses voltamétriques [73] :

Les techniques voltamétriques sont basées sur l'enregistrement du courant i , qui passe entre une électrode de travail (WE) et une électrode auxiliaire (AE), dû à la réduction ou à l'oxydation de l'élément à analyser.

Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E=f(t)$ est imposé et le signal $i=f(E)$ mesuré, qui ont été développées dans le but d'obtenir un rapport $i(\text{Faradique}) / i(\text{capacitif})$ maximal, afin d'augmenter la sensibilité.

En voltamétrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps selon la relation :

$$E=E_i \pm vt$$

Où v est la vitesse de variation de potentiel, $v= dE/dt$, t est le temps et E_i le potentiel de départ. Le courant i est mesuré en fonction du potentiel E . Les courbes $i=f(E)$ obtenues sont appelées des voltammogrammes.

La variation du potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant i dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, i_f , et le courant capacitif.

Les techniques voltamétriques utilisées dans ce travail sont :

- La voltamétrie cyclique,
- La voltamétrie à onde carré.

I.2.1. La voltamétrie cyclique :

Le principe de la voltamétrie cyclique est comparable à la voltamétrie linéaire, mais le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique. Par exemple, après avoir balayé vers les valeurs de potentiel anodiques et réalisé une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel effectué pour une exploration vers les potentiels cathodiques. On enregistre donc sur le voltammogramme les courbes de polarisations anodiques et cathodiques du système. Cette méthode consiste à analyser le comportement électrochimique d'un système en appliquant à une électrode un balayage de potentiel variant avec le temps et enregistré $I(E)$, ceci revient à construire une surface tridimensionnelle $[I, E, t(E,t)]$ (figure 10).

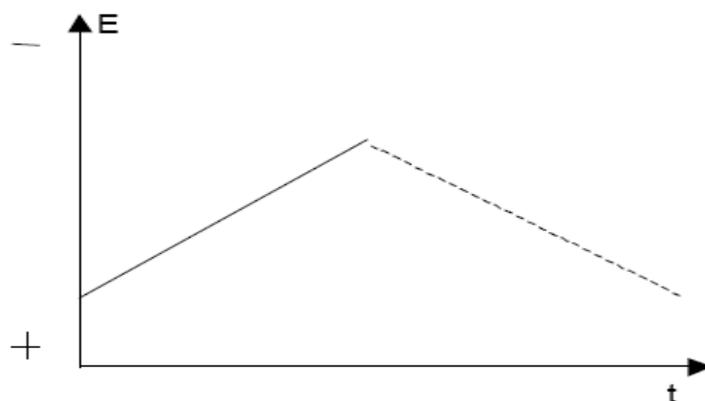


Figure 5 : Fonction imposée.

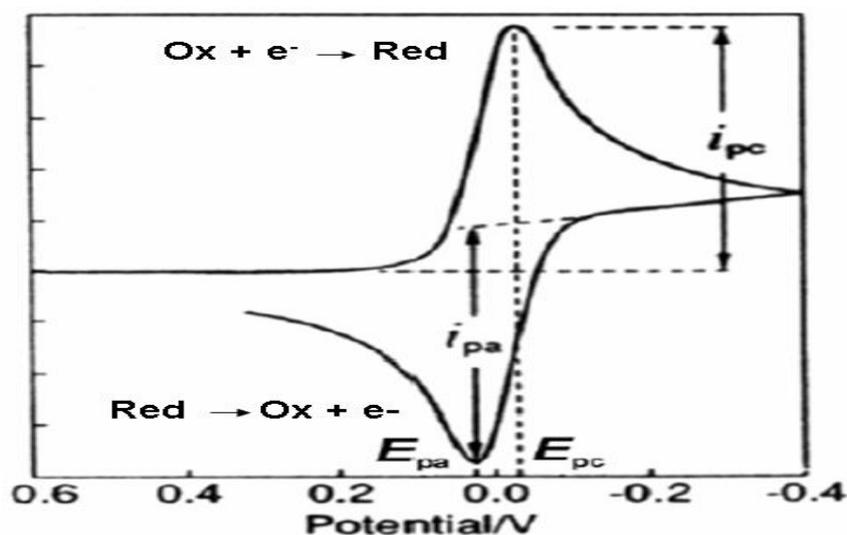


Figure 6: Voltammogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution.

Le signal électrique est fourni par un générateur qui délivre une tension en « dents de scie », les balayages anodiques et cathodiques sont alors réalisés à la même vitesse. Mais il est également possible d'effectuer un balayage allé lent et revenir rapidement.

La voltamétrie est largement utilisée sur le plan fondamental par des chimistes inorganiciens, des physico-chimistes et des biochimistes qui étudient le mécanisme et la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction dans divers milieux, et celui du processus d'adsorption et de transfert électronique sur des surfaces chimiquement modifiées.

Au milieu des années 1960, divers développements nouveaux ont amélioré significativement la sensibilité et la sélectivité des méthodes voltamétriques, c'est à cette époque que sont apparus les amplificateurs opérationnels, dispositifs peu coûteux, qui ont permis l'essor commercial d'une

nouvelle génération d'appareils très performants qui ont attiré l'attention de plusieurs auteurs [74-78].

La voltamétrie cyclique, s'est surtout développée en tant que moyen d'étude des mécanismes des réactions d'oxydo-réduction. Ses applications en analyse quantitative étant limitées, en raison de la faible sensibilité de la méthode.

La principale fonction d'un potentiostat est de contrôler le potentiel et de mesurer le courant. Le potentiostat à trois électrodes est relié aux électrodes de travail, de référence, et contre électrode, ces électrodes sont immergées dans la solution à étudier.

La voltamétrie cyclique est la méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace, sur le même voltamogramme, les courbes d'oxydation et de réduction.

En électrochimie, on utilise souvent l'équation de Nernst (1):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1)$$

Avec E° : le potentiel standard du couple Ox/Red,

R : la constante des gaz parfaits,

T : la température en Kelvin

n : le nombre d'électrons mis en jeu

F : la constante de Faraday.

Cette loi relie le potentiel E de l'électrode à la concentration des espèces qui participent à la réaction électrochimique :



Si le potentiel de l'électrode peut être calculé à l'aide de la relation de Nernst ou d'une équation qui en dérive, la réaction d'électrode est appelée réversible. On dit aussi que l'électrode a un comportement nernstien.

Les deux caractéristiques d'un voltamogramme sont le courant de pic (i_p) et le potentiel de pic (E_p). Le courant de pic est donné par l'équation de Sevcik-Randles [79]:

$$I_p = K A n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} C \quad (3)$$

avec K : coefficient numérique,

A : surface de l'électrode (cm^2),

D : coefficient de diffusion de l'espèce étudiée ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

v : vitesse de balayage ($\text{v} \cdot \text{s}^{-1}$),

C : concentration de l'espèce étudiée ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Le courant i_p étant proportionnel à la concentration de C de l'espèce analysée, remarquons que la grandeur $i_p/Cv^{1/2}$ est constante. Ce critère est souvent utilisé (à C variable) pour vérifier qu'il n'y a pas de réaction chimique couplée à la réaction électrochimique.

Pour ce système, l'écart entre les potentiels de pics d'oxydation et de réduction est indépendant de la vitesse de balayage :

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.06/n \quad (4)$$

Avec n nombre d'électrons mis en jeu.

Le potentiel standard pour un système réversible est donné par :

$$E^\circ = (E_{p,a} + E_{p,c})/2 \quad (5)$$

Dans le cas d'un système irréversible, la loi de Nernst ne s'applique plus à l'électrode et ΔE_p est plus grand et varie avec la vitesse de balayage.

I.2.2. La voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry) :

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude $\Delta E = 50$ mV et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50$ à 200 Hz) avec une rampe en escalier (figure 7). Le signal mesuré est la différence Δi entre les courants mesurés, à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée, (figure 8). Le pas de potentiel ΔE_p , la durée et l'amplitude sont des paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est-à-dire, le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode. Le principal avantage de la SWV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement $v = 400$ à 1600 mV s⁻¹, et ainsi permettent d'augmenter le rapport i_f/i_c et par la suite la sensibilité, en prenant avantage des réponses temporelles différentes du i_f et i_c . En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique. En voltamétrie à onde carrée, deux courants sont mesurés : celui mesuré à la fin de pulse haut et celui mesuré à la fin du pulse bas. Ces deux courants sont ensuite automatiquement soustraits pour donner le courant (visualisé). Le signal est sous forme de pics et

la variation de potentiel peut être rapide. Cette méthode autorise des vitesses de balayage de plus de 1 V s^{-1} .

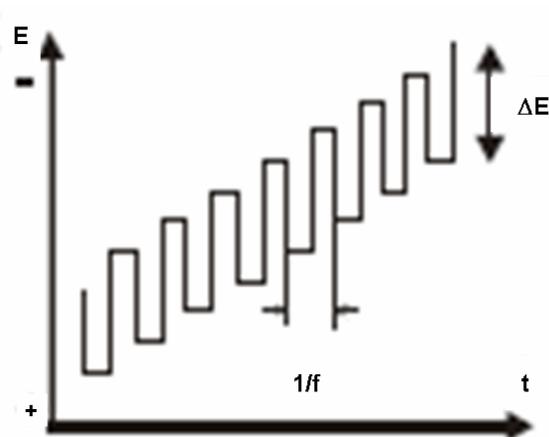


Figure 7: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.

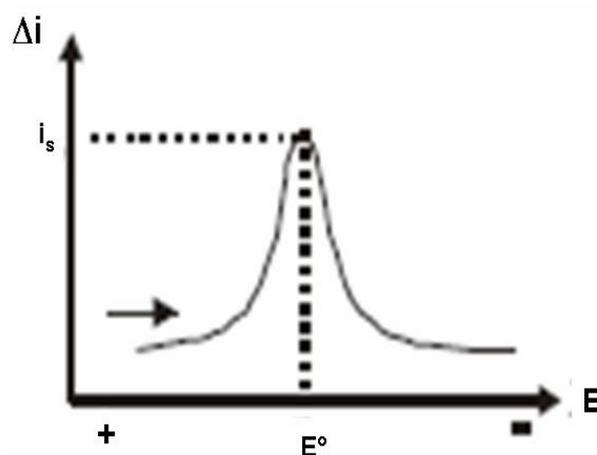


Figure 8: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.

II. Mesure d'impédance électrochimique :

L'application des mesures d'impédance électrique aux systèmes électrochimiques a introduit une méthodologie d'analyse différente pour étudier le comportement d'un système électrochimique à une électrode indicatrice donnée, faisant appel à une excitation de type alternatif (sinusoïdale) et de faible amplitude [$E(t) = E_0 + \Delta E(t) = E_0 + \Delta E_0 \sin(\omega t)$], cette différence de potentiel étant imposée entre l'électrode de travail et une électrode de référence, la contrainte revient à surimposer une variation sinusoïdale $\Delta E(t)$ du potentiel de l'électrode de travail à une valeur fixe E^0 (généralement E^0 est choisie de façon à avoir un courant nul dans la cellule électrochimique, (le potentiel d'abandon)).

L'obtention des caractéristiques des systèmes étant basée sur l'analyse de la réponse (courant alternatif de faible amplitude) [$I=I^0+\Delta I(t)=\Delta I^0 \sin(\omega t+\varphi)$], non plus en fonction du potentiel d'électrode, mais en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de spectroscopie d'impédance.

La réponse du système est un courant d'intensité $I(t)$, composante continue I^0 (le courant correspondant au potentiel E^0 , courant évidemment nul dans le cas où E^0 est le potentiel d'abandon) et une composante alternative $\Delta I(t)$. Si I^0 n'est pas nul, on opère dans les conditions où ce courant est stationnaire ($I^0=\text{constante}$).

L'impédance électrochimique autorise souvent l'accès aux mécanismes mis en jeu. En effet, par un balayage en fréquences du signal sinusoïdal perturbateur, les mécanismes sont découplés et apparaissent séparément en fonction de leur constante de temps.

Lors de l'étude des systèmes électrochimiques par impédance, les diagrammes sont souvent plus complexes. Ils font apparaître de la sortie, d'une manière générale, deux types de boucles de variations d'impédance (figure 9) :

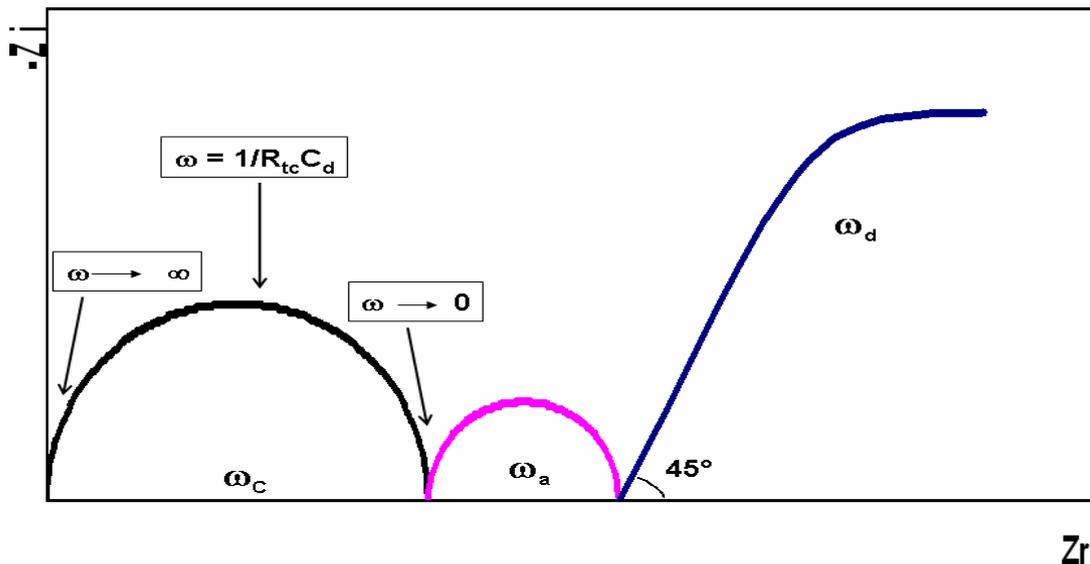


Figure 9: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω . Cas idéal où les pulsations ω_c , ω_a , ω_d sont suffisamment différentes les unes des autres.

Une boucle (circulaire) à haute fréquence, correspondant au couplage capacité interfaciale-résistance de transfert de charge (au potentiel E^0 imposé), caractérisée par la fréquence f_c (fréquence du sommet de la boucle) : cette boucle est désignée par le terme de « boucle capacitive » ; elle permet (en principe) d'atteindre les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc})

(détermination du rayon de l'arc de cercle), de la capacité de la double couche (C_d) (à partir des valeurs de f_c et de R_{tc}) et de la résistance de cellule R_c (par extrapolation de l'arc de cercle jusqu'à l'axe des réels, à fréquence infinie),

Des boucles à basse fréquence, attribuées aux phénomènes de surface, adsorption d'intermédiaires réactionnels ou processus de diffusion de surface. Cette dernière correspondant à l'intervention prédominante du processus faradique (transfert de charge à l'interface d'électrode et processus diffusionnels), le passage de courant alternatif par le processus capacitif interfacial se trouvant alors bloqué. Cette boucle que l'on désigne par le terme de « boucle de diffusion », peut être caractérisée par la fréquence de diffusion (f_d). Son amplitude mesurée sur l'axe des réels est fonction à la fois de R_{tc} et des caractéristiques du processus diffusionnel mis en jeu, notamment de l'épaisseur de la couche de diffusion.

Chapitre III :
Electro oxydation du phénol sur
l'électrode de Cuivre

Le but de ce travail est d'étudier l'efficacité de la voltamétrie cyclique (VC) et à onde carrée (SQW), sur l'oxydation électrochimique du phénol à la surface d'une électrode métallique de cuivre.

I. Partie expérimentale :

I.1.Appareillage et Matériels :

- Les expériences électrochimiques ont été menées par :
- Un potentiostat voltalab (PGSTAT 100 modèle, Eco Chemie B.V., Utrecht, The Netherlands), contrôlé par le logiciel voltalab master 4.
- Une cellule électrochimique à trois électrodes.
- Un support métallique de cuivre a été utilisé comme électrode de travail.
- Une électrode de référence Ag/AgCl saturé.
- Une électrode auxiliaire en platine.
- Papier abrasif p 4000.
- Balance analytique;
- Agitateurs magnétique chauffant.

I.2. Réactifs et Produits chimiques :

- Solution électrolytique est NaCl 1 M.
- Monomère Caprolactame
- Phénol
- Eau ultra pure (Bi distillé)

Les produits chimiques étaient de qualité analytique et utilisé sans autre purification.

I.3. Procédure :

Le support métallique (Cuivre), plaque de dimension 1 x 1 x 0.1 cm², a été poli avec un papier abrasif p 4000, nettoyé par l'acétone pure et de l'eau bi distillée et ensuite immergé dans une solution d'acide sulfurique pendant 5 min pour éliminer les oxydes formés sur sa surface. L'électrode auxiliaire est une plaque de platine de 1 cm² de surface. Les deux électrodes ont été immergées dans une cellule contenant l'électrolyte NaCl 1M et le monomère de caprolactame, un film de polymère évolue à la surface de la plaque de cuivre lors du balayage de potentiel.

II. Résultats et discussion :

II.2. Analyse électrochimique du phénol :

II.2.1. Oxydation du phénol sur électrode de cuivre :

Electrode de cuivre est une plaque de 1cm^2 de surface, elle est le siège des réactions électrochimiques (oxydation et réduction).

L'électrode de travail est immergée dans une solution NaCl 1M. Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, 10 cycles de la voltammétrie cyclique ont été effectués sur la plaque, permet de stabiliser et réaliser des couches griffes à la surface de la plaque.

L'oxydation du phénol sur l'électrode métallique de cuivre a été étudiée par la voltamétrie cyclique (VC) (Figure 10) et par la voltamétrie à onde carrée (SQW) (Figure 11).

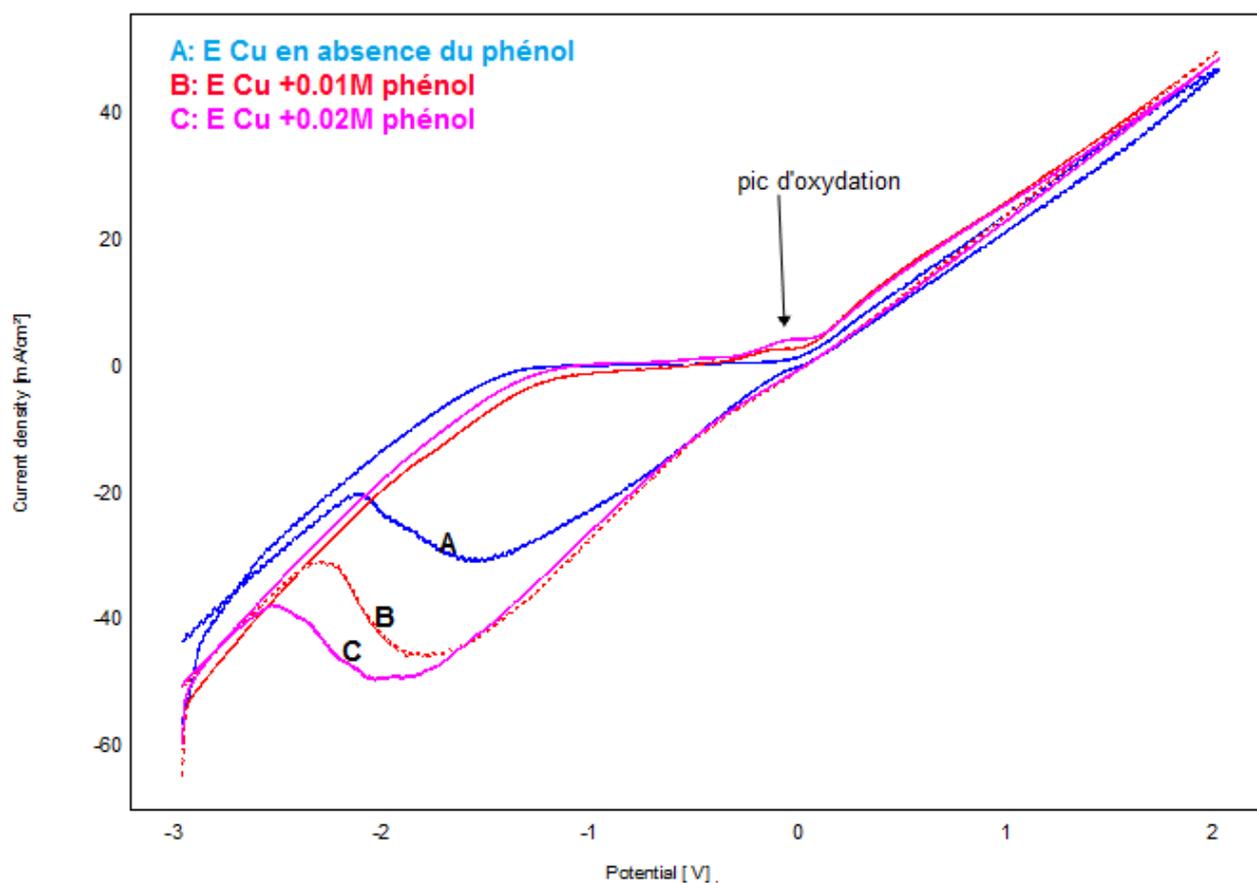


Figure 10 : Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre (A) en absence de phénol (B) en présence de phénol 0,01 M ;(C) 0,02 M phénol dans 1M de NaCl (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

Dans la figure 10 nous représentons les voltamogrammes enregistrés à la surface de Cu en absence ou présence de différentes concentrations de phénol. La présence de phénol dans la solution

électrolytique du a l'apparition d'un pic d'oxydation vers $-0.1V$ ce pic augmente avec la concentration du phénol; ce peut correspond à l'oxydation du phénol .Dans le sens de balayage cathodique de pic de réduction de cuivre semble influence par la concentration de phénol.

Les performances de cuivre vis-à-vis a l'oxydation du phénol ont été étudiées par SQW, cette méthode a l'avantage de négliger le courant capacitif et de mesurer uniquement le courant faradique qui résulte des réactions électrochimiques.

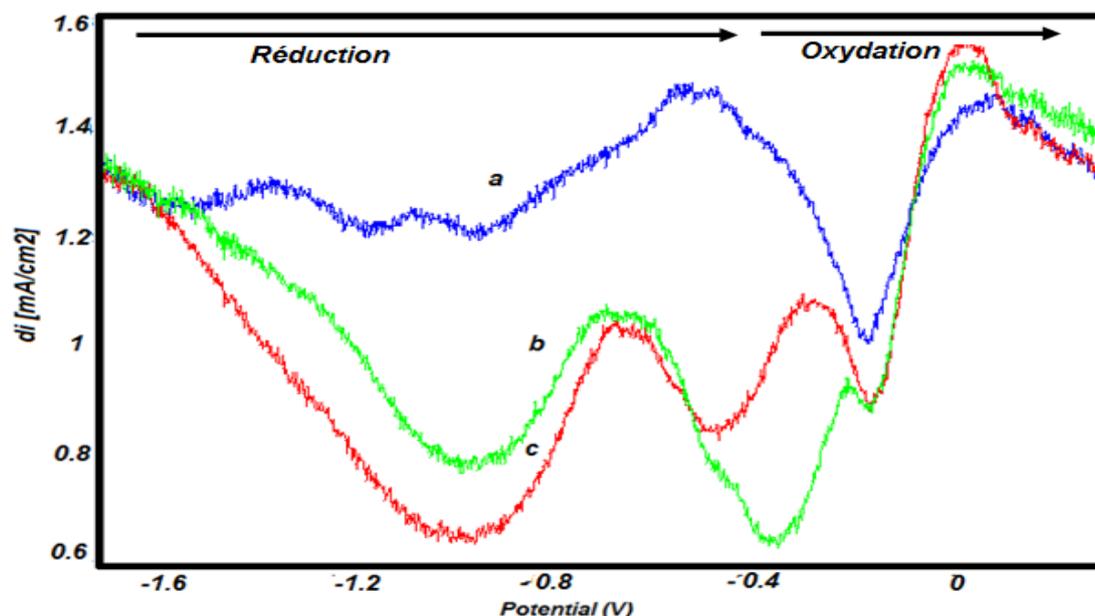


Figure 11 : Voltammogrammes à onde carrée obtenus par électrode de cuivre (a) en absence de phénol et (b) en présence de phénol 0,01 M ;(c) 0,02 M

Nous constatons qu'entre $-1V$ et $-0.4V$ apparait une série de pic de réduction (qui sont négatif), qui augmente avec la concentration de phénol .alors que vers $0V$ apparaissent les pics d'oxydation (courant positif) qui évolue aussi avec l'augmentation de concentration de phénol.

Pour confirmer ces résultats nous avons fait appel à l'impédance électrochimique sur le diagramme de Nyquist.

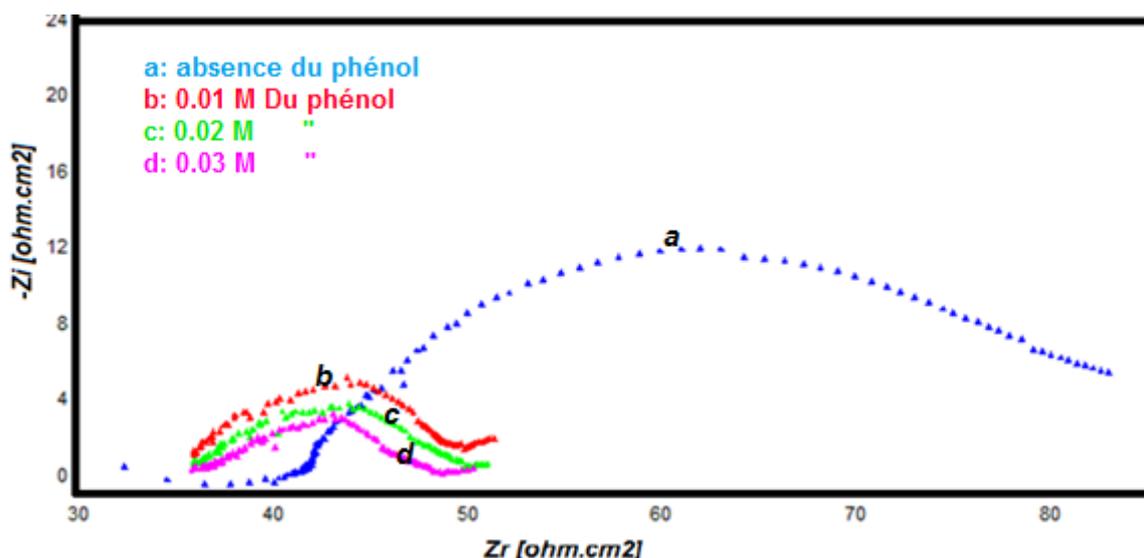


Figure 12: Les diagrammes d'impédance du cuivre (a) en absence de phénol (b) (c) (d) en présence de phénol 0,01 M ; 0,02 M ; 0,03.

D'après la figure 12 ci-dessus, nous constatons que ces diagrammes ont une demi-boucle dont le diamètre correspond à la résistance de l'électrode à échange d'électrons avec les espèces électroactives, cette résistance de transfert de charge diminue en présence du phénol et/ou lorsque la concentration en augmentation.

II.2.2. Oxydation du phénol sur l'électrode de cuivre en présence des bactéries :

Pour activer l'oxydation de phénol nous avons suggéré l'utilisation des bactéries comme catalyseur.

Dans la figure 13 nous représentons les voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de cuivre en présence de phénol seul avec l'électrolyte (a) et en présence de phénol avec les bactéries dans le milieu électrolytique (b).

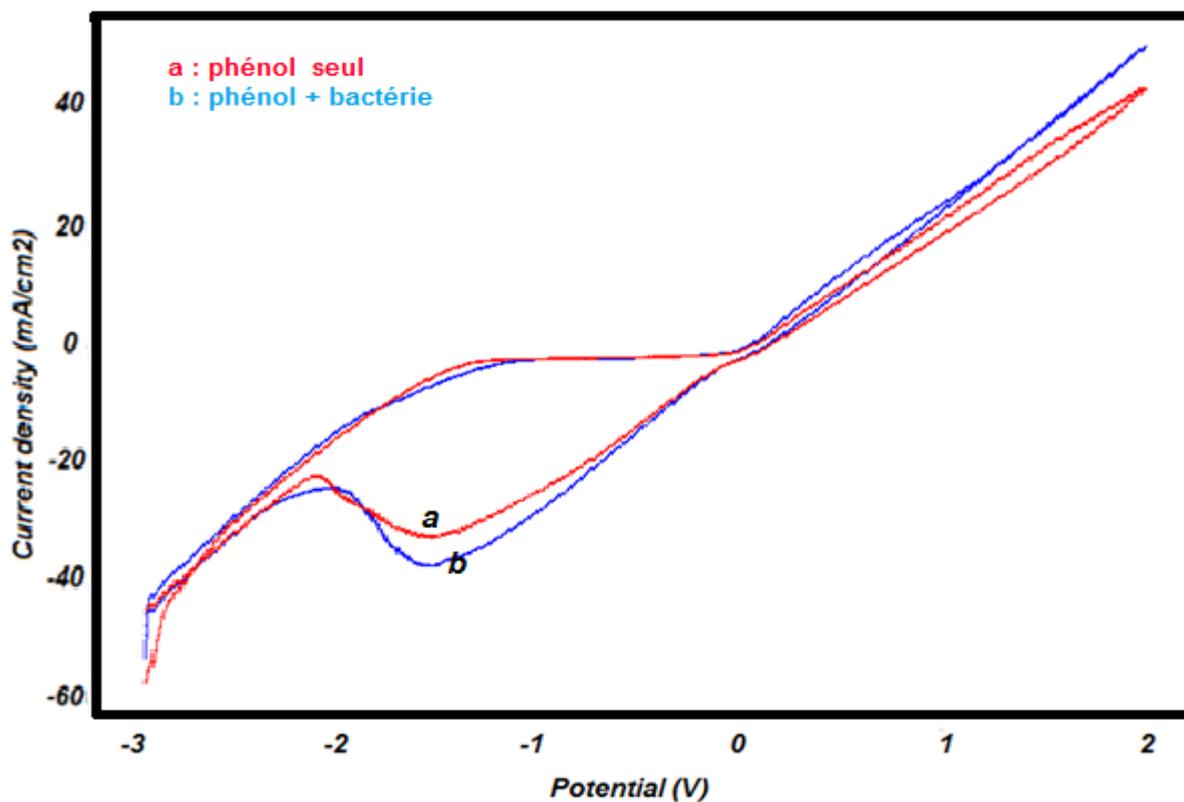


Figure 13 : Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre (a) présence de phénol seul (b) présence de phénol et les bactéries dans NaCl de 1M (pH=5), 100 mV/S.

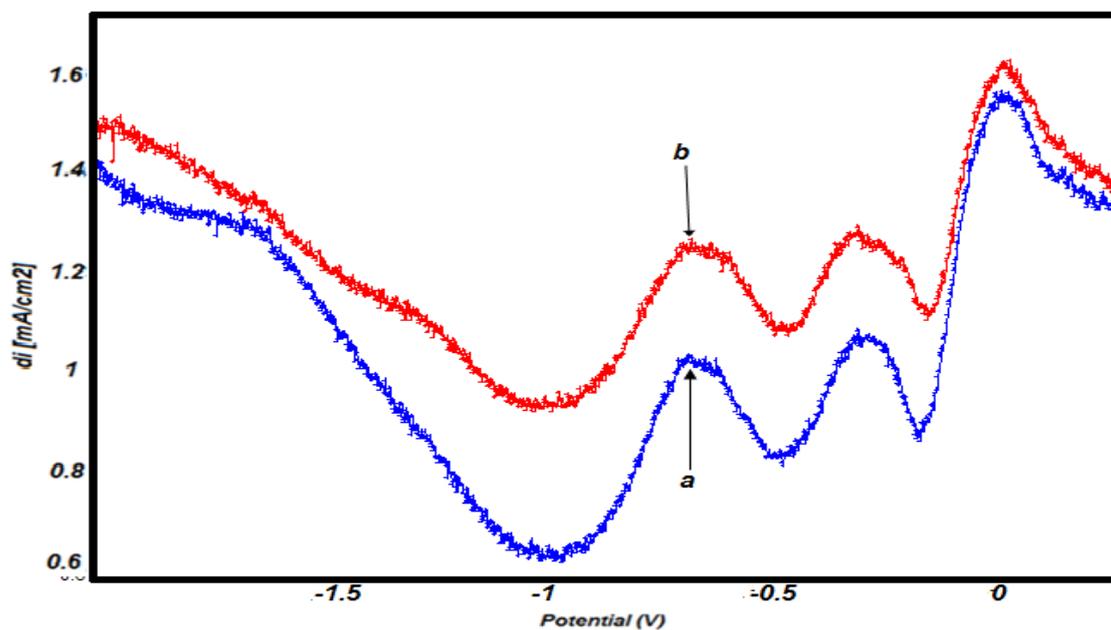


Figure 14: Voltamogrammes a onde carrées obtenus par électrode de cuivre (a) présence de phénol seul (b) présence de phénol et les bactéries dans NaCl de 1M (pH=5), 100 mV/S.

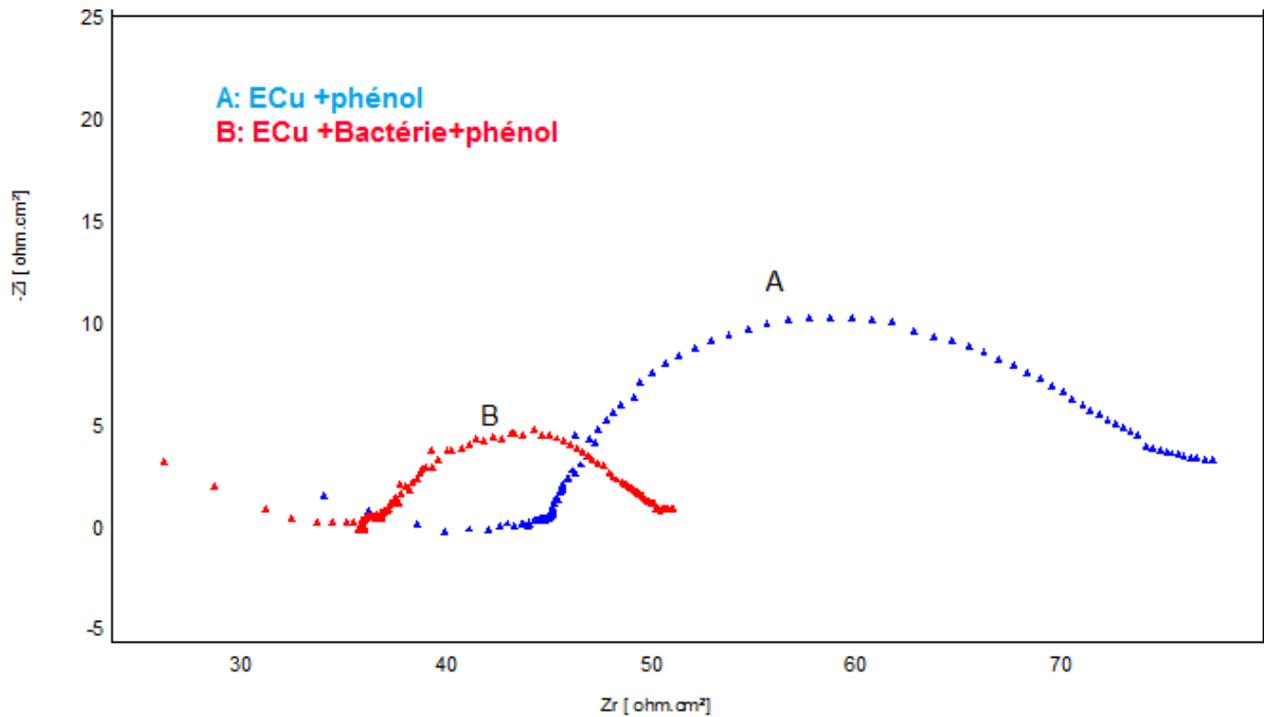


Figure 15: Diagrammes d'impédance de l'électrode de cuivre (a) en présence de phénol (b) les bactéries en présence de phénol.

Les Voltammogrammes cycliques (Fig. 13) enregistrés à la surface d'électrode de cuivre, en présence des bactéries dans le milieu électrolytique contenant le phénol, à une vitesse de balayages de potentiel de 100 mV. Nous constatons que la présence des bactéries (staphylocoque) dans le milieu électrolytique entraîne l'augmentation des densités de courant, ce phénomène est très remarquable dans les SQW's (Fig. 14) ; ces résultats sont confirmés par les mesures d'impédances (Fig. 15), qui montrent une baisse de résistance. Ce qui laisse penser que les bactéries ont catalysé l'oxydation électrochimique du phénol.

II.2.2.1. Courbe d'étalonnage :

La variation de l'intensité du pic cathodique en fonction de la concentration du phénol a été suivie par voltamétrie à onde carrée (Fig 16). Nous avons établi la courbe de calibration par addition progressive du phénol dans la solution électrolytique (Fig. 17) Les courants du pic de réduction augmentent linéairement avec la concentration du phénol. Cette linéarité est exprimée par la relation suivante:

$$di = 4401 [\text{phénol}] + 1010 \quad R^2 = 0,879$$

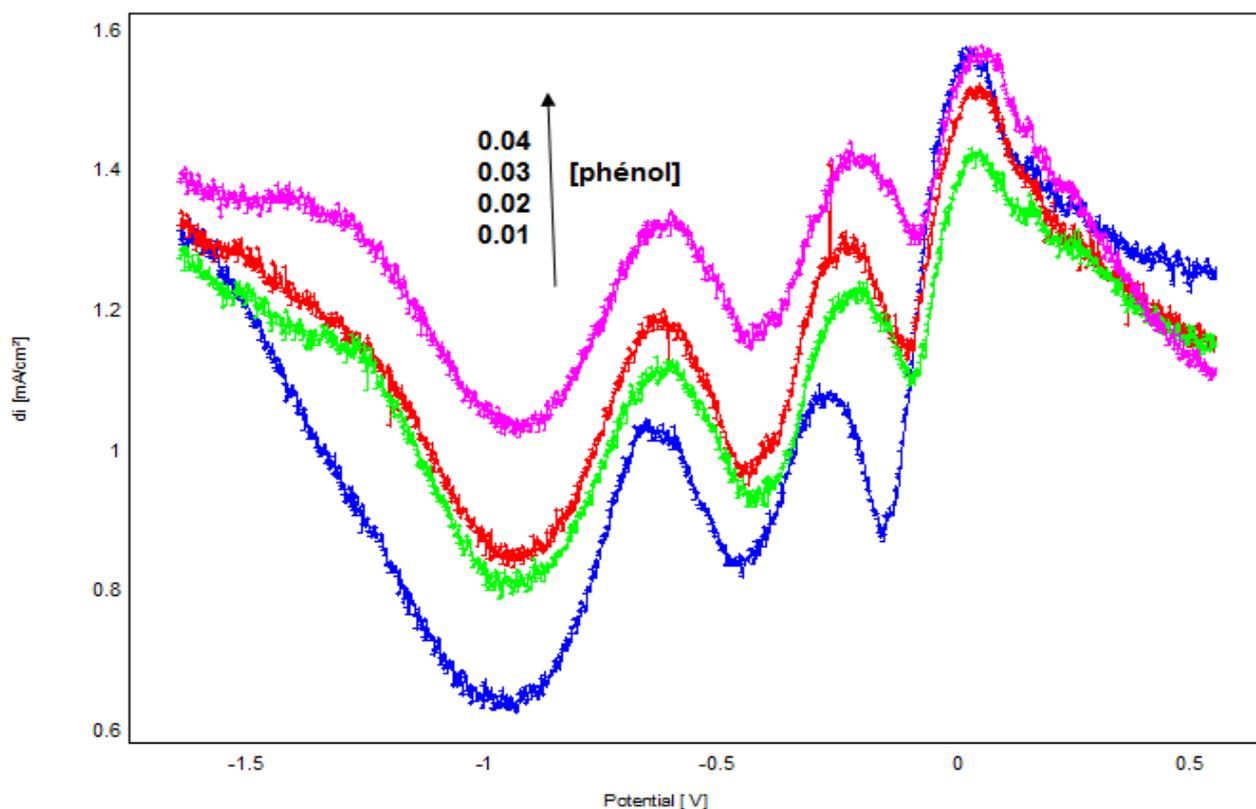


Figure 16: Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode de cuivre. Effet de la concentration de phénol, 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 M - 100 mV/S.

D'après SQW nous constatons que l'augmentation de la concentration du phénol entraîne une augmentation des pics de réduction. L'intensité de ce pic a été utilisée pour tracer la droite de calibration .

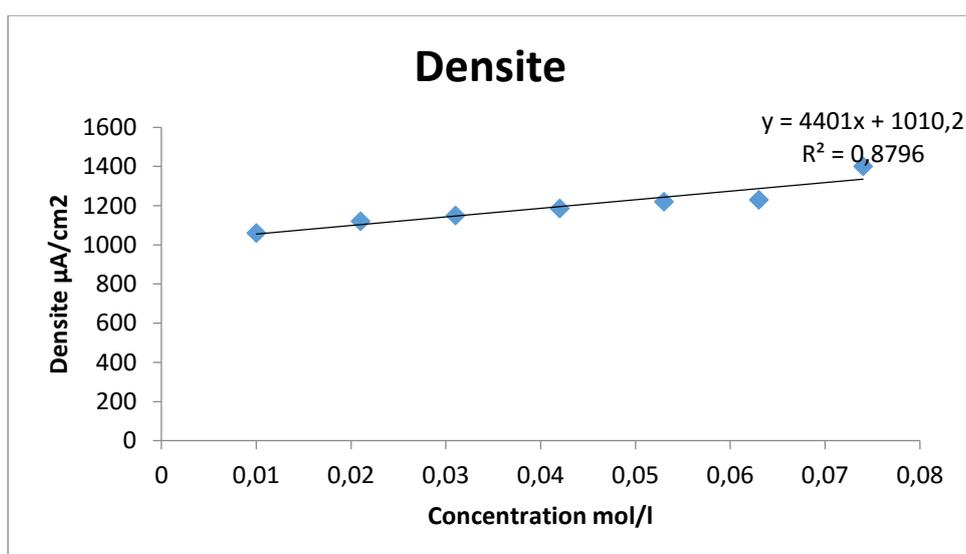


Figure 17 : Influence de la concentration du phénol sur l'intensité des pics de réduction obtenus par VC à la surface de Cuivre.

A partir de cette courbe, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en particulier la limite de détection, la déviation standard et la limite de quantification. Ces grandeurs ont été déterminées en se basant sur la méthode Meyer-Meyer adoptée par notre laboratoire.

Calcul de la limite de détection (DL) et la quantification limite (QL) :

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=0}^n (i_j - I_j)^2$$

i_j : est la valeur expérimentale du courant calculé à la manipulation j .

I_j : est la valeur correspondante recalculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration.

$n = 7$: nombre d'expériences.

SD : correspond à une valeur de comptage à partir de laquelle on peut affirmer avec un risque suffisamment faible, la présence de produit toxique dans l'échantillon mesuré.

QL : est la plus petite valeur à partir de laquelle il existe un résultat de mesure avec une fidélité

DL : une méthode est la plus basse concentration pour un composé, analysé dans une matrice réelle.

C (mol/l)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
i_j(mA/cm²)	1.036	1.111	1.138	1.175	1.2	1.231	1.4
I_j(mA/cm²)	1.054	1.102	1.146	1.195	1.243	1.287	1.336
$(i_j - I_j)^2 (\times 10^{-4})$	3.24	0.8	0.64	4	1.849	3.13	40.96

Tableau 2: les densités de courants obtenu par SWV en fonction de concentration.

$$SD = (1/5) \times (54,619 \cdot 10^{-4}) = 10.9238 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$$

$$DL = (3 \times S.D) / \text{pente} = (3 \times 10.9238 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3}) / 4401 = 7.4463 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$QL = (10 \times S.D) / \text{pente} = (10 \times 10.9238 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3}) / 4401 = 1,108 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Les limites de détection et de quantification sont respectivement de $7.44 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ et $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$.

Cette méthode électroanalytique a été appliquée pour détecter quelques produits toxiques, phénol, dans des échantillons réels, tels que, l'eau. Nous constatons que cette électrode a une haute sensibilité à la détection du phénol ($7.44 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$)

II.2.3. La modification de la surface de l'électrode de cuivre par un polymère :

Le polymère de polycaprolactame a été élaboré, in situ, à la surface de l'électrode de cuivre.

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, 10 cycles de voltammétrie cyclique ont été effectuée sur l'électrode de cuivre. Pour former le film a la surface de l'électrode. Cela se traduit par l'augmentation de pic de polymérisation.

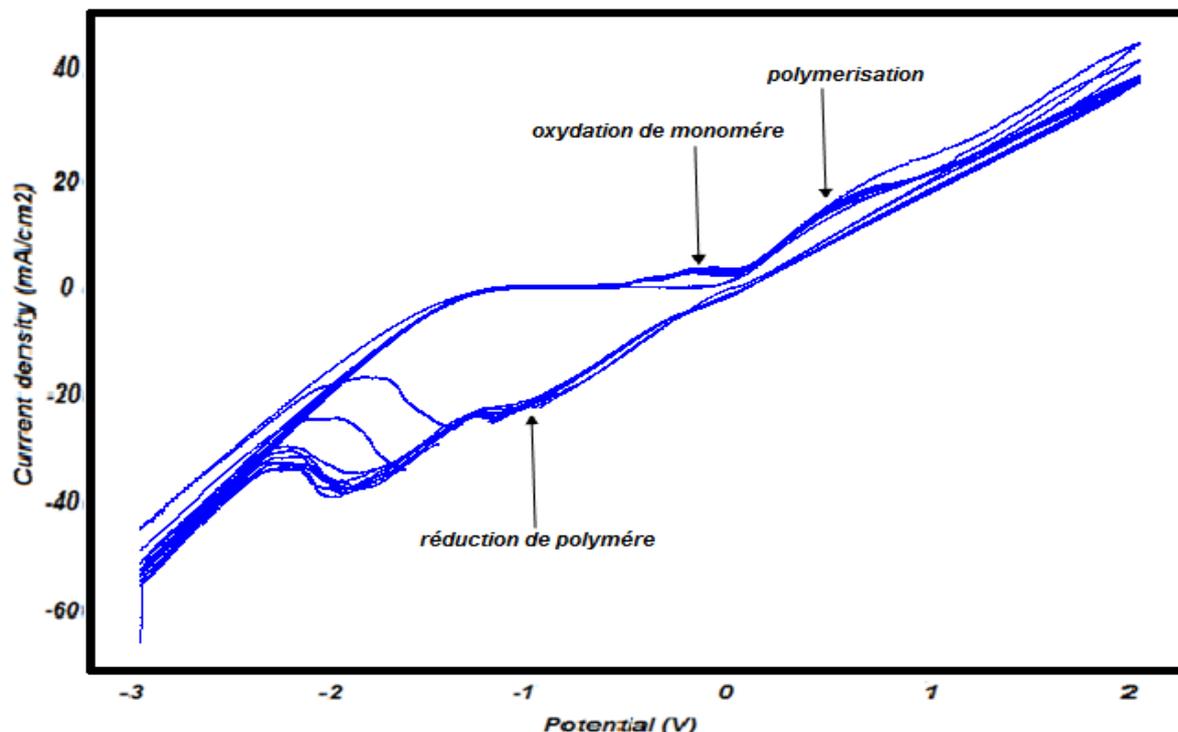


Figure 18: Voltammogrammes cycliques de l'électropolymérisation de monomère et la formation d'un film à la surface de cuivre dans 1 M de NaCl (pH = 5), 100 mV.S⁻¹

La polymérisation électrochimique est un moyen simple et rapide pour l'immobilisation d'enzymes et les bactéries à la surface d'une électrode. L'électro polymérisation est conduite à partir d'une solution contenant le monomère et les bactéries et permet le dépôt d'un film mince à la surface de l'électrode.

Comme nous avons constatons sur la figure 18 l'apparition des pics d'oxydation de monomère et un pic de polymérisation ce qui confirme la modification de la surface de l'électrode

II.2.3.1 .Oxydation de phénol à la surface de cuivre modifié par un polymère :

Nous constatons que la densité de courants d'oxydation de phénol électroactive sur l'électrode de cuivre modifie par le polymère augmente avec l'augmentation de la concentration de phénol, de même le pic de réduction de phénol évolue de la même façon avec la concentration de phénol

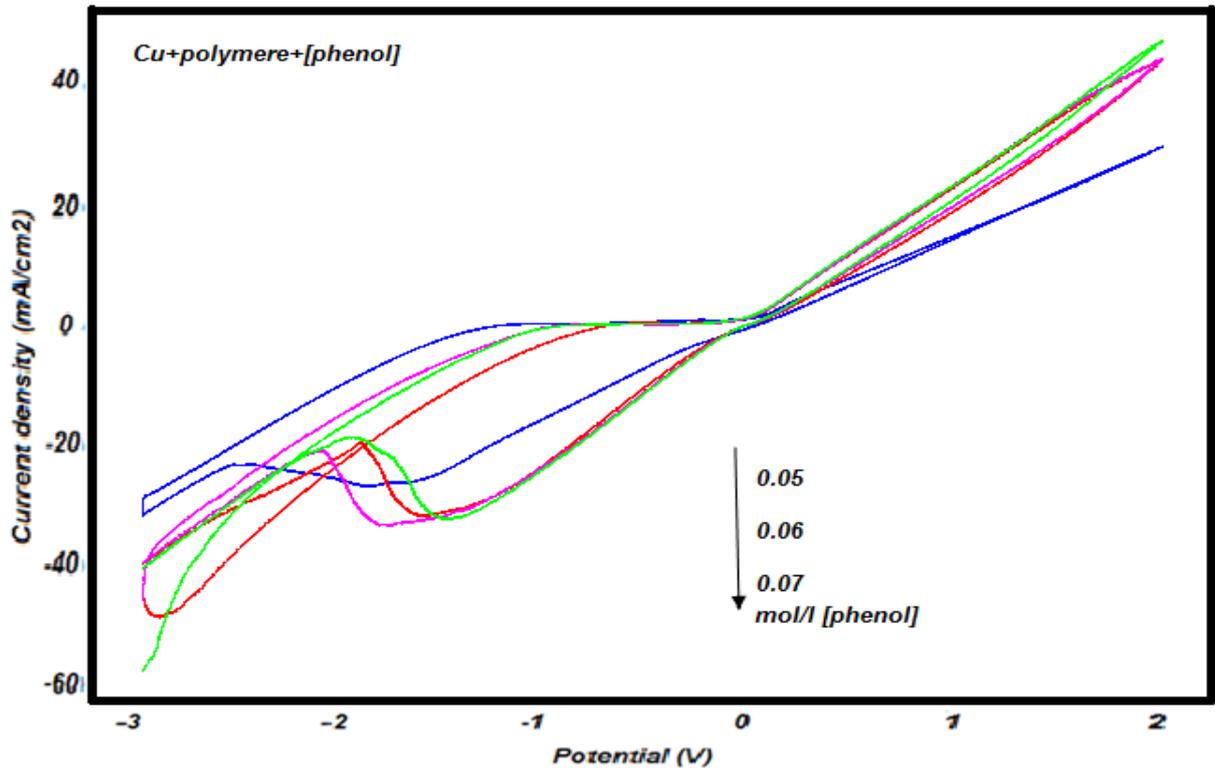


Figure 19 : Voltamogrammes cycliques de l'effet de concentrations du phénol (de 0.05M - 0.07M) dans 1 M de NaCl (pH = 5) sur Cu modifier par polymère, V= 100 mV.S⁻¹.

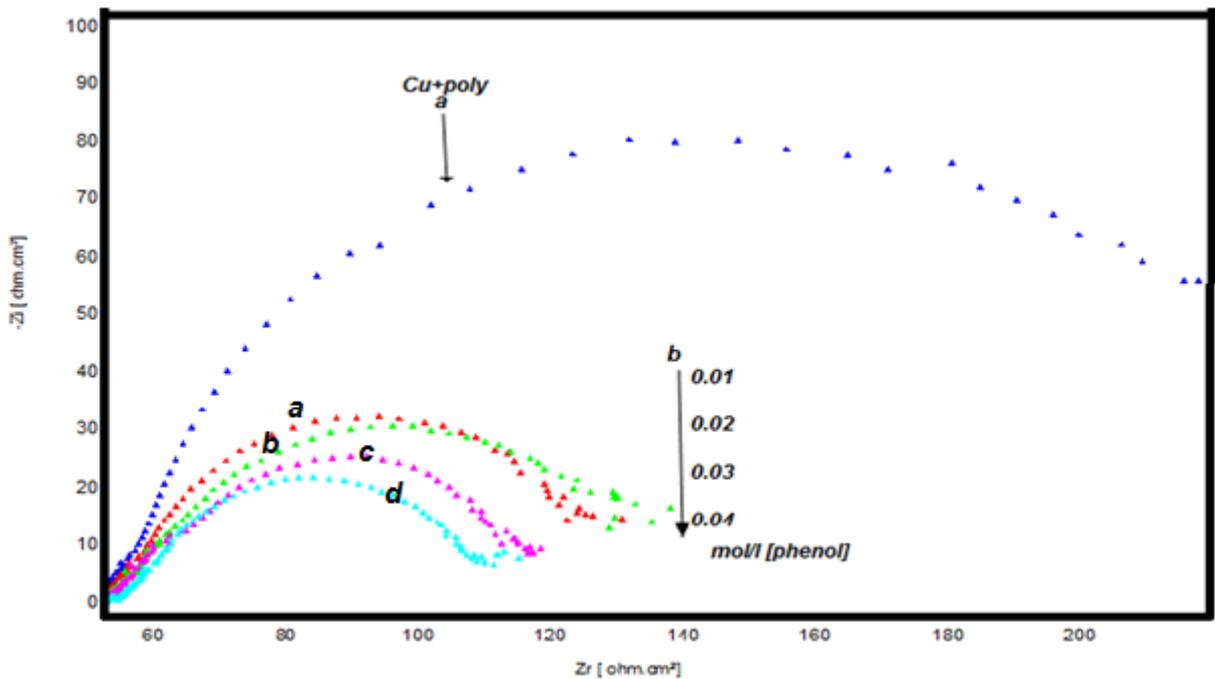


Figure 20: Influence de la concentration de phénol sur les diagrammes d'impédance du cuivre modifié par polymère; 0.01 (a), 0.01 (b), 0.03 (c), 0.04 (d).

Nous représentons l'évolution des diagrammes d'impédances (EIS) avec la concentration de phénol, nous constatons que la présence du phénol entraîne une diminution de diamètre de cercle obtenu a haute fréquence qui correspond à la résistance de transfert d'électron. Plus la concentration de phénol est élevée plus la résistance de transfert de charge diminue

II.2.4. Oxydation de phénol à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par le polymère, en présence des bactéries :

Pour activer l'oxydation du phénol sur l'électrode étudiée, nous avons introduit des bactéries dans le milieu réactionnel.

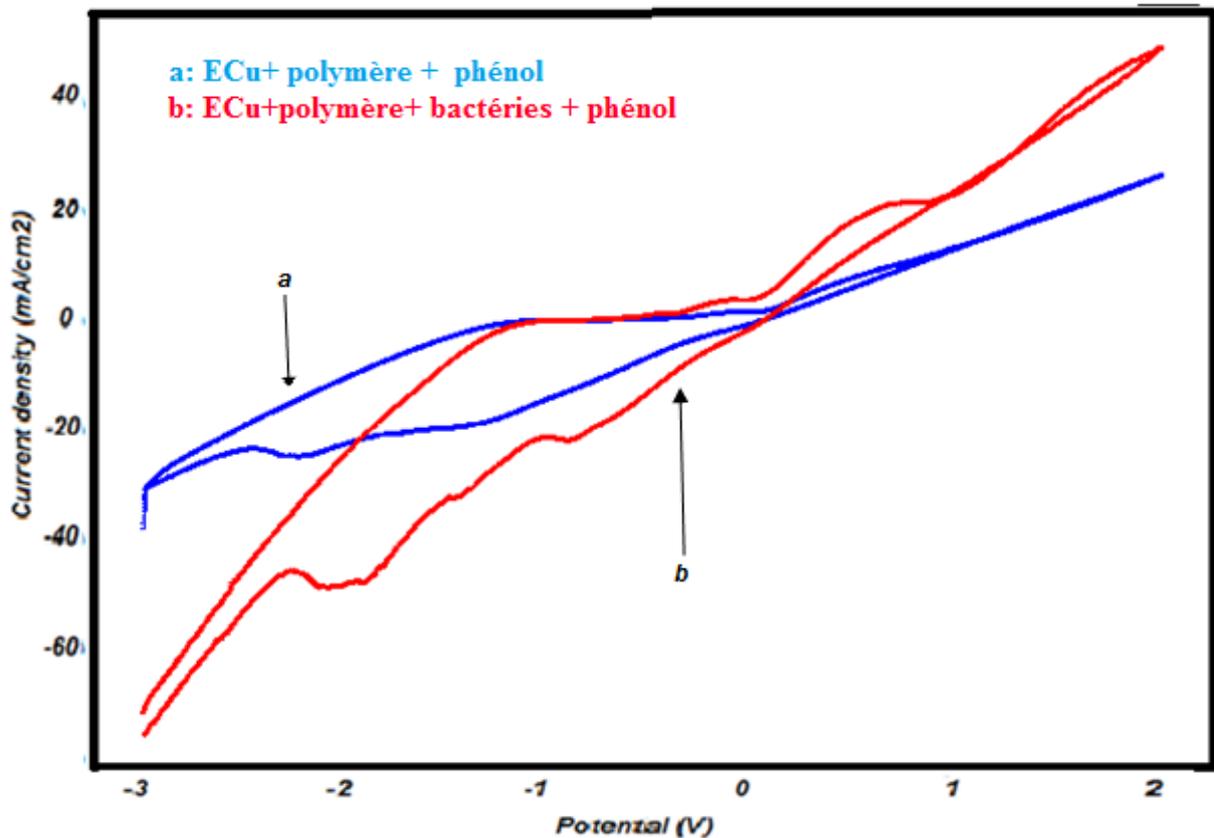


Figure 21: Voltammogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre modifiée par polymère (a) polymère en présence de phénol (b) polymère et les bactéries en présence de phénol dans 1M de NaCl (pH=5) , 100 mV/S.

Nous constatons que la présence des bactéries entraîne l'apparition de 3 pics d'oxydation et 4 pics de réduction, ainsi la densité de courant des pics sont remarquablement très importantes.

On peut dire que la présence des bactéries dans le milieu accélère la destruction de phénol jusqu'à un stade plus avancé (pic d'oxydation).

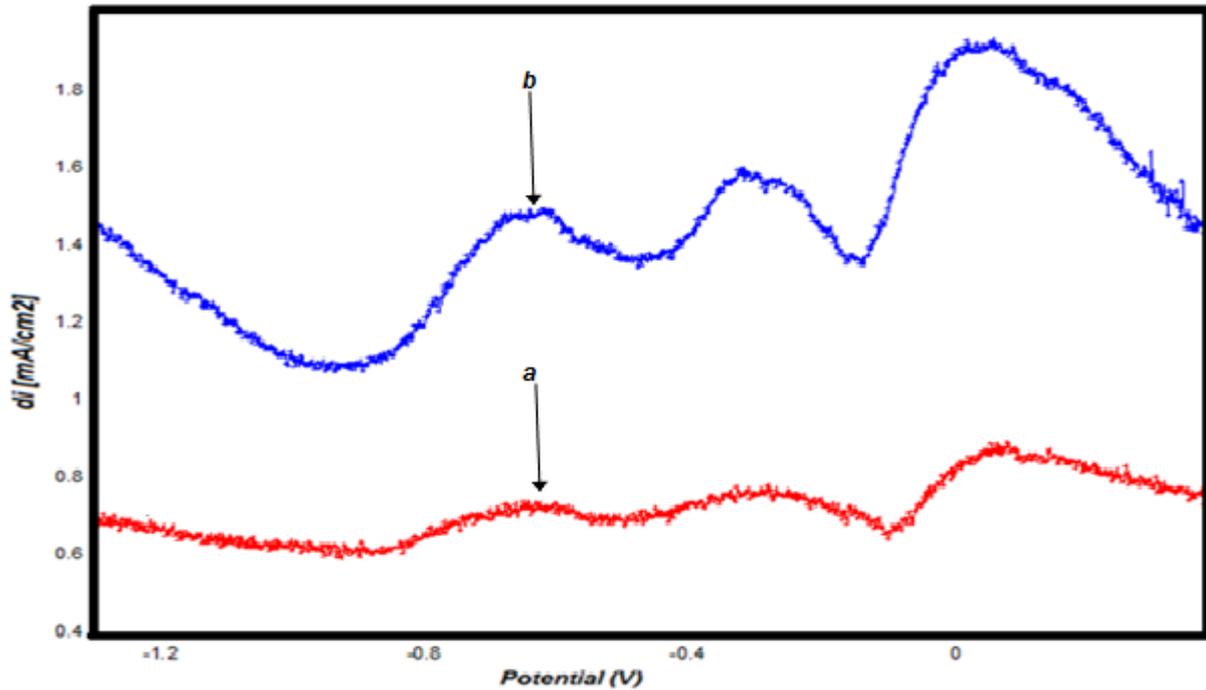


Figure 22: Voltammogrammes a onde carrées obtenus par électrode de cuivre modifiée par polymère (a) polymère en présence de phénol (b) polymère et les bactéries en présence de phénol dans 1M de NaCl (pH=5),100 mV/S.

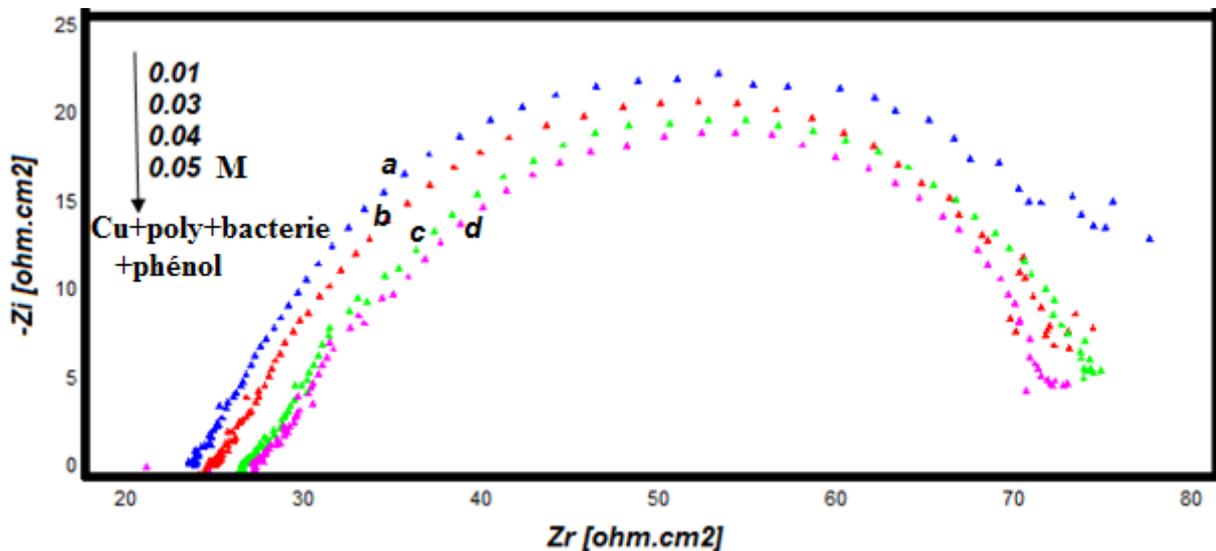


Figure 23: Influence de la concentration de phénol sur les diagrammes d'impédance du cuivre modifiée par polymère encapsule les bactéries; 0.01 (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0.05 (d).

L'effet de la variation de la concentration du phénol a été étudié par EIS, nous constatons que lorsque la concentration de phénol augmente, le diamètre de la boucle de transfert d'électron baisse.

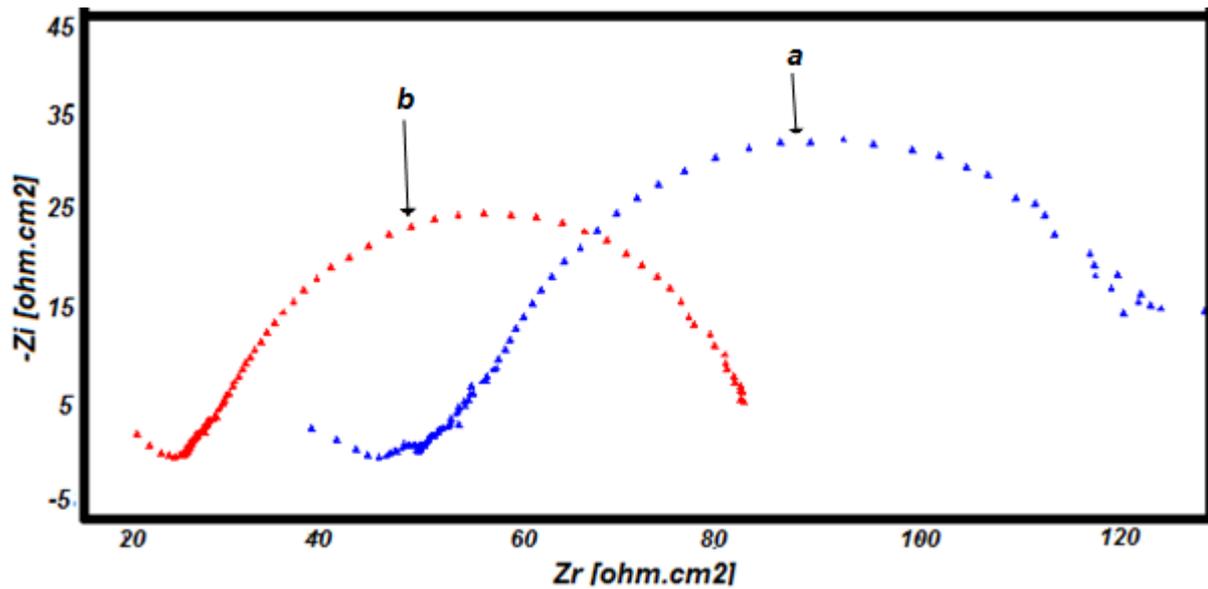


Figure 24 : Diagrammes d'impédance de cuivre modifié par polymère (a) en présence de phénol (b) les bactéries en présence de phénol.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces diagrammes sont regroupés dans le Tableau 3. Le diamètre de la boucle capacitive diminue en présence du phénol et des bactéries, ce qui s'explique par la diminution de la résistance de transfert de charge. La capacité de la double couche, qui modélise l'effet de la chute du potentiel à proximité de l'électrode, augmente en présence des bactéries et du phénol, ceux-ci est dû à l'oxydation importante du phénol à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par le polymère.

	R_1 (ohm.cm ²)	R_2 (ohm.cm ²)	C (mF/cm ²)	Diamètre (ohm.cm ²)
Poly+phén	55.86	70.24	2.233	71.69
Poly+Bact+phén	30.00	53.25	2.347	53.48

Tableau 3: Paramètres électrochimiques d'impédance (R_1 étant la résistance de l'électrolyte et R_2 la résistance de transfert, et C la capacité du double couche).

III. Discussion :

Dans ce travail, le comportement électrochimique d'un produit polluant, tel que le phénol a été évalué, à l'interface de l'électrode de cuivre.

La sensibilité de l'électrode modifiée est relativement importante pour l'oxydation du produit toxique (phénol).

Les conditions expérimentales de la variation de concentration, la nature et le pH de la solution optimisées.

L'intensité du pic correspondant à l'oxydation de l'élément analysé augmente avec la concentration, dans la plus part des cas.

IV. Conclusion général :

De nombreux domaines liés aux activités humaines et à l'environnement nécessitent de développer de nouvelles technologies de détection ultra-sensible et rapide des polluants. Le biocapteur est devenu aujourd'hui très intéressant du fait de ses nombreuses applications dans divers domaines

Les normes relatives aux problèmes d'environnement sont de plus en plus sévères. Il a clairement été mentionné qu'un certain nombre de composés chimiques vont devoir, du fait de la pollution qu'ils engendrent et des risques qu'ils représentent pour l'homme du point de vue de la santé publique, faire place à des produits de substitution.

Dans ce travail a nécessité la mise au point d'une méthode d'immobilisation des bactéries Staphylocoque sur l'électrode de cuivre modifiés par un film de polycaprolactame.

Il est apparu que l'électrode proposé dans ce travail a des performances satisfaisantes pour la détection et l'oxydation de polluant testé dans la gamme de concentration proposée.

A l'examen de ces données, nous avons étudié dans ce travail de stage, de nouvelles électrodes modifiées par polymère pour le contrôle de la qualité de l'eau. La simplicité et la reproductibilité de la réalisation des électrodes modifiées constituées une nouvelles techniques pour la détection des traces des polluants organiques.

Dans la suite de ce travail nous envisageons de :

- Améliorer l'efficacité de cette électrode étudiée sur d'autres polluants organiques.
- Approfondir le mécanisme d'action de cet inhibiteur par l'utilisation des techniques spectroscopiques.
- Rechercher d'autres bactéries/polymère plus rentables et qu'ont des bonnes performances.

Référence :

- [1] C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2009).
- [2] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées.
- [3] D. Pokhrel, T. Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review (2004), 33, 37-58.
- [4] M. Marchand, La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques synthèse bibliographique, Revue des Sciences de l'Eau (1989), 2, 229-264.
- [5] R.L. Taken, R.J. Lewis, Registry of toxic effects of chemical substances, National Institute for Occupational Safety and Health DHHS (NIOSH) (1983), 2, 1981-1982.
- [6] Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. 1998.
- [7] Prudent Practices in the Laboratory, National Academy Press, Washington D.C, (1995) 376-377.
- [8] C. Comninellis et C. Pulgarin, J. Appl. Electrochem., 23 (1993) 108-112.
- [9] Organisation Mondiale de la Santé, Phenol, Environmental Health Criteria 161. IPCS, Switzerland (1994).
- [10] G. Leonardos, D. Kendall, N. Barnard, J. Air Pollution Control Assoc. 19 (1969) 991-995.
- [11] (RTECS) Registry of toxic effects of chemical substances. NIOS and Health. Phenol, SJ3325000.
- [12] E.R. Gonzalo; J.L. Perez-Pavon; J. Ruzicka; G.D. Christinan, Anal. Chim. Acta, 259 (1992) 37.
- [13] O.P. Heemken; N. Theobald; B.W. Wenclawiak, Anal. Chem., 69 (1997) 2171.
- [14] L. Snyder; R.L. Grob; M.E. McNally; T.S. Oostdyk, J.Chem., 64 (1992) 1940.
- [15] M.P. Lompart; R.A. Lorenzo; R.J. Cela, Chrom. Sci., 34 (1996) 43.
- [16] M.P. Lompart; R.A. Lorenzo; R.J. Cela, Chrom. A, 723 (1996) 123.
- [17] M.P. Lompart; R.A. Lorenzo; R.J. Cela; K.Li; J.M.R.Belanger; J.R.J. Pare J. Chrom. A, 774 (1997) .
- [18] A. Egizabal; A. Zuloaga; N. Etxebarria; L.A. Fernandez; J.M. Madariaga, Analyst, 123 (1998) 1679.
- [19] M. Asharf-Khorassani; S. Gidianian; Y. Yamini, J. Chrom. Sci., 23 (1995) 658.
- [20] F.J. Santos; O. Jauregui; F.J. Pinto; M.T. Galceran, J. Chrom. A, 823 (1998) 249.
- [21] P. Canizares, J. Garcí'a-Gomez, C. Saez, M.A. Rodrigo, J. Appl. Electrochem., 33 (2003) 917.
- [22] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, J. Appl. Electrochem., 33 (2003) 951.
- [23] R.J. Waltman, J. Bargon, Can. J. Chem., 64 (1986) 76.
- [24] M.A. El Mhammedi, A. Chtaini, A. El Bouadili, Bull. Electrochem., 20 (2004) 533-537.
- [25] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, Journal of Practices and Technologies, 10 (2007) 1-12
- [26] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, J. Hazard. Mater., 145 (2007) 1-7.
- [27] J.L. Anderson, L.A. Coury, Jr. et J. Leddy, Anal. Chem., 70 (1998) 519-89.
- [28] R.F. Lane, A.T. Hubbard, J. Phys. Chem., 77 (1973) 1401-10.
- [29] H.O. Finklea, Electroanal. Chem., 19 (1996) 109-335.
- [30] A.J. Downard, Electroanalysis, 12 (2000) 1085-96.
- [31] R.W. Murray, Electroanal. Chem., 13 (1984) 191-386.
- [32] M. Kaneko, D. Woehrle, Adv. Polym. Sci., 84 (1998) 141-228.
- [33] J. Schreurs, Thesis, Eindhoven University of Technology (1983).
- [34] R.F. Lane, A.T. Hubbard, J. Phys. Chem., 77 (1973) 1401.
- [35] J.M. Pinilla, L. Hernandez, A.J. Conesa, Anal Chim. Acta, 319 (1996) 25.
- [36] Yull. D'yachenko, V.V. Kondrat'ev, Z.H. Anal. Khim., 53 (1998) 401.
- [37] K.H. Lanouette, Z.I. Bhatti, H. Toda, K. Furukawa Chem. Eng. 84 (1977) 99.
- [38] Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang, J. Power Sources, 161 (2006) 831-835.

- [39] L. Xuguang, I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3477–3483.
- [40] M. A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 5925.
- [41] R. R. Adzic, M.L. Avramov-Ivic and A.V. Tripkovic, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1353.
- [42] Association Internationale Pour l'Étude des Argiles, Newsletter n°32, February 1996.
- [43] L. PAULING, *Nature de la liaison chimique*. Paris : Presses Universitaires de France, 1949.
- [44] L.s.M. Santos, J. Ghilane, C. Fave, P.-C. Lacaze, H. Randriamahazaka, L.M. Abrantes, J.-C. Lacroix, *C* 112 (2008) 16103-16109.
- [45] M. Delamar, G. Desarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant, *Carbon* 35 (1997) .
- [46] S. Baranton, D. Bélanger, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6961- 6967
- [47] Tran-Minh, C. (1991). "Les biocapteurs. Principes, construction et applications." Paris, Masson
- [48] Comtat, M. and A. Bergel (1997). *Biofutur* 171(octobre): 33-36.
- [49] A. A. Karyakin, O. A. Bobrova, L. V. Lukachova and E. E. Karyakina, (1996) 34-38.
- [50] C. Chouteau, S. Dzyadevych, J.-M. Chovelon and C. Durrieu, 2004, *Biosensors and Bioelectronics* 19,
- [51] Q. Chi, and S. Dong, *Analytica Chimica Acta* 310, (1995) 429-436. 50
- [52] Z.B. Zhang, S.J. Yuan, X.L. Zhu, K.G. Neoh, E.T. Kang, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2010)
- [53] G. Ciardelli, N. Ranieri, *Water Research* (2001), 35, 567-572.
- [54] M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique, *Chemical Engineering Science* (2006),
- [55] E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, et C. Comninellis, *Electrochimica Acta* (2004), 49, 4487-4496.
- [56] N. Oturan, M. Hamza, S. Ammar, R. Abdelhedi, M.A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2011),
- [57] D. Wabner, C. Grambrow, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1985), 195, 95-108.
- [58] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2009), 627,
- [59] J.E. Vitt, D.C. Johnson, *Journal of Electrochemical Society* (1992), 139, 774-778.
- [60] VAILLANT, *L'épuration des eaux résiduaires*. Editions Eyrolles, collection de BCE OM. (1974) 412.
- [61] OIE, Office international de l'eau. (1997).
- [62] T.J. Beveridge, L.L. Graham, *Surface layers of bacteria Microbiological Reviews* 55 (1991) 684-705.
- [63] <http://www.who.int/fr/>.
- [64] <http://www.chups.jussieu.fr/polys/bacterio/bacterio/POLY.Chp.3.html>
- [65] Bartlett, P.N. and P.R. Birkin (1993). *Synthetic Metals* 61:15-21.
- [66] Bartlett, P.N. and R.G. Whitaker (1987). Part I. Theory. *J. Electroanal. Chem.* 224:27-35.
- [67] Cosnier, S. (2000). *Applied Biochemistry and Biotechnology* 89:127-138.
- [68] Klotzbach, T.; Watt, M.; Ansari, Y.; Minter, S. J. *Membr.* 2006, 282 (1-2), 276–283.
- [69] Krajewska, B. *Enzyme Microb. Technol.* 2004, 35 (2–3), 126–139.
- [70] Lim, J.; Cirigliano, N.; Wang, J.; Dunn, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9 (15), 1809.
- [71] Szot, K.; de Poulpiquet, A.; Ciaccafava, A.; Marques, H.; Jönsson-Niedziolka, M.; Niedziolka-Jönsson, J.; Marken, F.; Lojou, E.; Opallo, M. *Electrochimica Acta* 2013, 111, 434–440.
- [72] Cosnier, S. *Biosens. Bioelectron.* 1999, 14 (5), 443–456.
- [73] H.H. Girault, *Electrochimie : physique et analytique*, 2001.
- [74] W. Kemula, Z. Kublik, *Nature*, 182 (1958) 793.
- [75] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 667.
- [76] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie, principes, methods et applications*, Masson . Paris, 1983.
- [77] R.N. Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, M. Dekker, New York, 1969.
- [78] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- [79] P. Skladal, *Electroanalysis*, 9 (1997) 745.

Année universitaire : 2015-2016

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: MOUTCINE ABDELAZIZ

Titre: Elaboration d'une électrode de cuivre modifiée par un film de polymère pour l'électro-oxydation du phénol

Résumé

Les déchets industriels, suivant le type d'activité qui les produit, contiennent une très grande variété de polluants en concentrations suffisamment élevées pour constituer une source importante de pollution. Parmi les polluants les plus importants, on trouve les composés phénoliques, substances très toxiques qui se retrouvent fréquemment dans les eaux usées dû à leur grande variété. Ces composés sont difficilement biodégradables, ce qui empêche dans de nombreuses occasions, l'utilisation des méthodes conventionnelles de traitement d'eaux usées.

Des technologies innovatrices sont apparues et offrent la solution au problème posé, les processus d'oxydation électrochimique, processus qui impliquent la formation des radicaux hydroxyles. Ces radicaux ont un potentiel d'oxydation élevé, supérieur à celui des autres oxydants conventionnels comme l'ozone, l'eau oxygénée ou le chlore.

Les méthodes électrochimiques d'oxydation sont prometteuses pour le traitement des eaux résiduaires organique réfractaire et fortement concentré, toxique et biotoxique en raison de sa simplicité, la commande facile, l'exécution forte de l'oxydation et la compatibilité environnementale.

Mots clés: Phénolique, Toxique, Oxydation, Radicaux Hydroxyles,

Méthodes Electrochimiques,

