

**UNIVERSITE DE YAOUNDE I**  
**UNIVERSITY OF YAOUNDE I**

**FACULTE DES SCIENCES**  
**FACULTY OF SCIENCE**

**CENTRE DE RECHERCHE ET  
FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET  
GEOSCIENCES**



**UNITE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS**

**POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY AND  
GEOSCIENCE**

**RESEARCH AND DOCTORAL  
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY  
AND APPLICATIONS**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE**  
**DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY**

**LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE**  
**LABORATORY OF PHYSICAL AND ANALYTICAL APPLIED CHEMISTRY**

**Nanobiocomposites d'oxydes (Al/Fe) modifiant une  
électrode à pâte de carbone pour le stockage d'énergie et  
l'électroanalyse de trois colorants anioniques  
(méthylorange, rouge alizarin et rouge Congo)**

**THESE**

Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie

**Spécialité : Chimie Inorganique**

**Option : Chimie Analytique**

Par :

**SIEUGAING TAMWA MARY,**

Matricule : 08T0516,

*Master en Chimie*

Sous la direction de :

**NGAMENI EMMANUEL,**

*Professeur,*

**Université de Yaoundé I**

**Année 2024**



## LISTE PROTOCOLAIRE

# LISTE PROTOCOLAIRE

DÉDICACE

# DÉDICACE

À mon père **TAMWA Jean** de regretté mémoire

À ma mère **KENMOGNE Marguerite**

*En reconnaissance de vos efforts, de vos encouragements et surtout de l'amour que j'ai reçu.*

REMERCIEMENTS

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe d'Électrochimie Analytique et Génie des Matériaux du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée (LCPAA) de l'Université de Yaoundé I. À l'issue de ce travail, je souhaite remercier tous ceux qui ont contribué.

Au Professeur NGAMENI Emmanuel, Chef de l'équipe de recherche 'd'Electrochimie et Analytique et Génie des Matériaux' du LCPAA de l'Université de Yaoundé I, pour m'avoir acceptée et accueillie au sein de cette grande équipe et pour avoir accepté d'encadrer ce travail.

Au Professeur NANSEU-NJIKI Charles Péguy, pour m'avoir guidée et orientée dès mes premières années en thèse. Je lui adresse mes remerciements pour les précieux conseils qu'il m'a souvent prodigués.

Au Professeur Ndi Julius Nsami, Chef du Département de Chimie Inorganique, ainsi que tous les enseignants des Départements de Chimie Organique et Inorganique de l'Université de Yaoundé I, pour avoir contribué à ma formation.

Aux membres du jury pour l'honneur qu'ils m'accordent en acceptant de prendre de leur temps pour examiner ce travail.

Au Professeur KENNE DEDZO Gustave, pour les discussions scientifiques que nous avons souvent eu durant toutes ces années.

Aux Professeurs PENGOU Martin, TCHEUMI Hervé, pour leurs conseils et enseignements.

Au Docteur NJIMOU pour son accompagnement dans la synthèse et la caractérisation des matériaux et les multiples échanges scientifiques.

Au Docteur Nguelo Bruno qui m'a accompagnée sur la paillasse et a suivi de bout en bout ce travail afin qu'il arrive à son terme.

Au Docteur YANKE MBOKANA Jenna, qui m'a encouragée et aidée dans la rédaction de cette thèse dans une ambiance toujours chaleureuse.

Aux Docteurs NJINE Charles, NGOUNE Bertrand, NGANA Beaufiles, pour la lecture du document.

Aux Docteurs NGASSA PIEGANG Guy, SEUMO TCHEKWAGEP Patrick, TCHOFFO Rodrigue, TCHOUMENE Roland, WAMBA Odilon, MATANGOUE Baudelaire, POUAMGAM Gilles, KAMENI Aude pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

À mes camarades de laboratoire Mr KUNGO Sergeot, Mr NDOUNKEU Blondel, Mr TCHOUMI Firmin, Mme FOZING Ariane, Mme MOUAFO Edwige et tous les autres doctorants de l'équipe de recherche 'd'Électrochimie Analytique et Génie des Matériaux', pour leur franche collaboration et pour tous des moments de joie passés ensemble.

À tous mes frères et sœurs qui ne se sont jamais lassés de me soutenir durant toutes ces années de dur labeur.

## SOMMAIRE

# SOMMAIRE

LISTE PROTOCOLAIRE.....	
DÉDICACE.....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
SOMMAIRE .....	iv
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	vii
LISTE DES SCHÉMAS.....	viii
LISTE DES FIGURES .....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
RESUMÉ.....	xiv
ABSTRACT .....	xv
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DE LA LITTÉRATURE .....	5
I.1. Nanomatériaux d’oxydes métalliques .....	5
I.1.1. Définition des nanomatériaux.....	5
I.1.2. Description et propriétés des nanoparticules d’oxydes de métaux .....	5
I.1.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques.....	6
I.1.4. Synthèse verte des nanoparticules métalliques et d’oxydes métalliques.....	6
I.2. Généralités sur les agrumes .....	12
I.2.1. Principaux agrumes et leurs vertus .....	12
I.2.2. Structure de l’orange.....	12
I.2.3. Production et utilisation des oranges .....	13
I.3. Généralités sur les colorants.....	15
I.3.1. Propriétés des colorants .....	15
I.3.2. Classification des colorants .....	16
I.3.3. Utilisation des colorants .....	18

I.3.4. Quelques colorants étudiés dans ce travail .....	18
I.3.5. Contrôle de la pollution des eaux par les colorants textiles.....	21
I.4. Capteurs électrochimiques et détection des colorants .....	22
I.4.1. Capteurs électrochimiques.....	22
I.4.2. Détection électrochimique des colorants .....	25
I.5. Condensateurs et piles à combustibles .....	25
I.5.1. Condensateurs et supercondensateurs.....	25
I.5.2. Piles à combustibles.....	27
CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES .....	31
II.1. Réactifs chimiques utilisés.....	31
II.2. Méthodes expérimentales.....	32
II.2.1. Collecte et traitement de la poudre de peaux d'orange .....	32
II.2.2. Techniques de caractérisations physico-chimiques des nanomatériaux.....	33
II.2.3. Méthodes électrochimiques d'analyses .....	35
II.2.4. Méthodes d'évaluation de la capacité spécifique des matériaux synthétisés .....	39
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	42
III.1. Caractérisations des nanoparticules d'oxydes de métaux synthétisés .....	42
III.1.1. Caractérisations physico-chimiques.....	42
III.1.2. Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique.....	48
III.2. Électroanalyse du méthylorange.....	56
III.2.1. Comportement électrochimique du méthylorange sur EPC simple .....	56
III.2.2. Comportement électrochimique du méthylorange sur EPC modifiée .....	57
III.2.3. Influence de la vitesse de balayage .....	58
III.2.4. Étude comparative des signaux obtenus sur les différentes électrodes.....	60
III.2.5. Étude de l'influence de quelques paramètres de détection .....	61
III.2.6. Droites de calibration.....	63
III.2.7. Application dans les milieux réels .....	65

III.3. Électroanalyse du rouge alizarin.....	68
III.3.1. Comportement du rouge alizarin sur les différentes électrodes modifiées .....	68
III.3.2. Influence de la vitesse de balayage .....	70
III.3.3. Optimisation des paramètres de détection du rouge alizarin par voltammetrie impulsionnelle différentielle. ....	72
III.4. Électroanalyse du rouge Congo sur EPC modifiée par le nanomatériau d'oxyde de fer et de peaux d'oranges .....	78
III.4.1. Étude du comportement électrochimique du rouge Congo.....	78
III.4.2. Influence de la vitesse de balayage .....	81
III.4.3. Optimisation des paramètres de détection du rouge Congo par VID .....	82
III.4.4. Influence de la concentration du rouge Congo : droite de calibration .....	84
III.4.5. Détection du rouge Congo en présence d'ions interférents et application dans les milieux réels.....	85
III.5. Applications des nanomatériaux pour le stockage de l'énergie .....	87
III.5.1. Influence de la vitesse de balayage dans une solution d'électrolyte.....	88
III.5.2. Capacité spécifique des différents nanomatériaux synthétisés .....	96
CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	99
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	101
LISTE DES ARTICLES SCIENTIFIQUES TIRÉS DE CE TRAVAIL.....	

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

AlPO : nanoparticules d'oxydes d'aluminium

FePO : nanoparticules d'oxydes de fer

AlFePO : nanoparticules d'oxydes mixtes de fer et d'aluminium

EPC : électrode à pâte de carbone

EPC/FePO : électrode à pâte de carbone modifiée par les nanoparticules d'oxydes de fer

EPC/AlPO : électrode à pâte de carbone modifiée par les nanoparticules d'oxydes d'aluminium

EPC/AlFePO : électrode à pâte de carbone modifiée par les nanoparticules d'oxydes mixtes de fer et d'aluminium

ATG : analyse thermogravimétrique

IRTF : infra rouge à transformée de Fourier

MEB : microscopie électronique à balayage

PCN : point de charge nulle

VID : voltammétrie impulsionnelle différentielle

UIPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

UV : ultra-violet

## LISTE DES SCHÉMAS

## LISTE DES SCHÉMAS

<b>Schéma 1</b> : Mécanisme de formation des nanoparticules à partir des extraits de plantes [48]..	7
<b>Schéma 2</b> : Mécanisme de synthèse des nanoparticules en utilisant les micro-organismes (a) intracellulaire, (b) extracellulaire [50].....	8
<b>Schéma 3</b> : Processus de synthèse des nanoparticules en utilisant les déchets agricoles .....	9
<b>Schéma 4</b> : Caractéristiques morphologiques d'un Citrus [76].....	13
<b>Schéma 5</b> : Structure moléculaire du méthylorange.....	18
<b>Schéma 6</b> : Structure moléculaire du rouge alizarin [98].....	19
<b>Schéma 7</b> : Structure de la molécule du rouge Congo. ....	20
<b>Schéma 8</b> : Représentation schématique du processus de synthèse des nanomatériaux. ....	32
<b>Schéma 9</b> : Dispositif utilisé pour les analyses électrochimiques [28]. ....	35
<b>Schéma 10</b> : Électrode à pâte de carbone modifiée [28]. ....	36
<b>Schéma 11</b> : Exemple de courbe courant potentiel obtenue en VC [24, 115, 140].....	37
<b>Schéma 12</b> : Séquence de balayage de potentiel utilisée en VID (a) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (b) [115].....	38
<b>Schéma 13</b> : Voltammogramme a) d'un condensateur diélectrique, b) d'un condensateur et d'une résistance montée en série, c) ou en parallèle, d) d'un supercondensateur réel [143]. ..	40

## LISTE DES FIGURES

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> Micrographies des différentes poudres : (a) peaux brutes d'orange, (b) nanoparticules d'oxyde de fer, (c) nanoparticules d'oxyde d'aluminium, (d) nanoparticules d'oxyde mixte de fer et d'aluminium. ....	43
<b>Figure 2 :</b> Spectre IR des différents matériaux (PO, FePO, AlPO, AlFePO). ....	44
<b>Figure 3 :</b> Thermogrammes et courbes dérivées des matériaux (a) PO, (b) FePO, (c) AlPO et (d) AlFePO. ....	45
<b>Figure 4 :</b> Point de charge nulle du matériau brut et des matériaux modifiés. ....	47
<b>Figure 5 :</b> Voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution de KCl $10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> sur EPC, EPC/PO, EPC/FePO, EPC/AlPO et EPC/AlFePO à pH n.a (5,2), 50 mV. ....	49
<b>Figure 6 :</b> Voltammogramme cyclique de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> dans KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> pH non ajusté (5,8) enregistrés sur EPC. ....	50
<b>Figure 7 :</b> Voltammogrammes multicycliques de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> dans KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> pH non ajusté (5,8) enregistrés sur (a) EPC/FePO, 80 balayages, (b) EPC/AlPO, 20 balayages, (c) EPC/AlFePO, 20 balayages, (d) Superposition des 15 ièmes balayages obtenus sur les différentes électrodes. ....	51
<b>Figure 8 :</b> Signal obtenu sur EPC dans une solution de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> , KCl $10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> , 50 mV/s. ....	53
<b>Figure 9 :</b> Voltammogrammes multicycliques de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> , KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> pH non ajusté (5,5) enregistré sur, (a) EPC/FePO (80 cycles), (b) EPC/AlPO (80 cycles), et (c) EPC/AlFePO (15 cycles), (d) Superposition des 15 <sup>ième</sup> signaux obtenus sur les différentes électrodes. ....	54
<b>Figure 10 :</b> Courbes de voltammétrie cycliques obtenues dans une solution de MO $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> en milieu tampon acétate 0,1 mol.L <sup>-1</sup> pH 4,7 sur EPC. ....	56
<b>Figure 11 :</b> Courbes de voltammétrie cyclique obtenues dans une solution de MO $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> en milieu tampon acétate 0,1 mol.L <sup>-1</sup> (pH 4,7) ; Vitesse de balayage : 50 mV/s, 50 cycles sur (a) EPC/FePO, (b) EPC/AlPO, (c) EPC/AlFePO, (d) superposition des premiers voltammogrammes obtenus sur les différentes électrodes. ....	57
<b>Figure 12 :</b> (a) Courbes de voltammétrie cyclique du MO $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> en milieu tampon acétate 0,1 mol.L <sup>-1</sup> (pH 4,7) obtenues sur EPC/FePO, (b) Tracés de l'intensité du courant de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sur EPC/FePO, EPC/AlPO et EPC/AlFePO ; (c) tracés de log (I) en fonction de log (V) ; (d) tracés de E <sub>p</sub> en fonction de log (V). ....	59

<b>Figure 13</b> : Superposition des signaux obtenus sur les différentes électrodes par VID dans une solution de tampon acétate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + MO $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 4,7 (n.a), temps d'accumulation 10 min.....	61
<b>Figure 14</b> : Évolutions des intensités de pic anodique en fonction du temps d'accumulation. Signaux enregistrés en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence du méthylorange $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 4,7 à $50 \text{ mV/s}$ , temps d'accumulation compris entre 0 et 20 min pour EPC/FePO ; 0 et 15 min pour EPC/AlPO et EPC/AlFePO. ....	62
<b>Figure 15</b> : Évolution du courant de pic en fonction du pH pour EPC/FePO, EPC/AlPO et EPC/AlFePO dans une solution du MO $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , temps d'accumulation 10 min. ....	63
<b>Figure 16</b> : (a) Voltammogrammes obtenus sur EPC/FePO en faisant varier la concentration du méthylorange entre 3 à $11 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ , (b) Évolution de l'intensité du courant de pic en fonction de la concentration de MO pour les différentes électrodes en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,7 et 10 min d'accumulation. ....	64
<b>Figure 17</b> : Voltammogrammes du MO pour des concentrations molaires allant de 2 à $10 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ enregistrés dans une eau de robinet contenant du tampon acétate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,7, pourcentage de modifiant dans la pâte 4% sur (a) EPC/AlFePO, (b) Droite de calibration enregistrés pour les différentes électrodes.....	66
<b>Figure 18</b> : Voltammogrammes du MO pour des concentrations molaires comprises entre 2 et $11 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans une eau de source ; solution électrolytique tampon acétate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 4,7, pourcentage de modifiant dans la pâte 4% sur (a) EPC/AlFePO, (b) Droite de calibration enregistrés pour les différentes électrodes.....	67
<b>Figure 19</b> : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues dans une solution de RA $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ + $\text{KH}_2\text{PO}_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 2,25 sur les différentes EPC, Vitesse de balayage : $50 \text{ mV/s}$ . ....	68
<b>Figure 20</b> : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur les différentes électrodes modifiées dans une solution de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + rouge alizarin $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 2,25.....	69
<b>Figure 21</b> : Influence de la vitesse de balayage sur les courants de pic dans $\text{KH}_2\text{PO}_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2,25) contenant le RA $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ enregistrés sur (a) EPC/AlFePO, (b) Tracé de l'intensité du courant de pic en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ; (c) tracé de $\log(I)$ en fonction de $\log(V)$ ; (d) tracé de $E_p$ en fonction de $\log(V)$ . ....	70
<b>Figure 22</b> : Influence du temps d'accumulation sur (a) EPC/FePO, (b) EPC/AlPO et EPC/AlFePO en milieu $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ (pH 2,25) contenant le rouge alizarin $5 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ . ....	72

<b>Figure 23 :</b> (a) Signaux de VID enregistrés sur EPC/AlFePO à pH compris entre 2,25 et 5 ; (b) Variations des intensités du courant de pic en fonction du pH du milieu de détection en milieu 0,1 mol.L <sup>-1</sup> KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 5 μmol.L <sup>-1</sup> rouge alizarin ; (c) Tracé du pH en fonction du potentiel de pic d'oxydation.....	73
<b>Figure 24 :</b> (a) Influence de la concentration sur le signal du rouge alizarin pour EPC/AlPO en milieu 0,1 mol.L <sup>-1</sup> KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pH 3), pourcentage de modifiant dans la pâte 4%, gamme de concentration allant 1 à 5 μmol.L <sup>-1</sup> ; (b) Tracé de l'intensité du courant de pic en fonction de la concentration pour toutes les électrodes.....	75
<b>Figure 25 :</b> Droites de calibration enregistrées sur (a) EPC/FePO, (b) EPC/AlPO, (c) EPC/AlFePO en milieu 0,1 mol.L <sup>-1</sup> KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (pH 2,5/3) ; pourcentage de modifiant dans la pâte 4% ; temps d'accumulation 3 min pour EPC/AlPO et 8 min pour EPC/FePO et EPC/AlFePO. ....	77
<b>Figure 26 :</b> Signaux de voltammétrie cyclique sur EPC du rouge Congo 5.10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> dans du tampon phosphate 10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> à pH non ajusté (6,6) ; V = 50 mV/s ; 50 cycles.....	78
<b>Figure 27 :</b> Signaux de voltammétrie cyclique du rouge Congo 5.10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> enregistrés dans du tampon phosphate 10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> sur (a) EPC/PO et (b) EPC/FePO à pH non ajusté (6,6) ; V = 50 mV/s ; 50 cycles. ....	79
<b>Figure 28 :</b> Signaux de voltammétrie cyclique du rouge Congo 5.10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> enregistrés dans une solution du tampon phosphate 10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> , à pH non ajusté (6,6) ; V = 50 mV/s ; pour EPC, EPC/PO, EPC/FePO. ....	80
<b>Figure 29 :</b> Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité du courant de pic du rouge Congo dans une solution de tampon phosphate 0,1 mol.L <sup>-1</sup> (a) sur EPC/FePO (V = 10-90 mV/s), pH non ajusté (6,6) ; en Inset tracé de l'intensité du courant de pic anodique en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ; (b) tracé de log (I) en fonction de log (V). ....	81
<b>Figure 30 :</b> Influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation du rouge Congo 5.10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> dans une solution de tampon phosphate 10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> avec EPC/FePO à pH = 6,6.....	82
<b>Figure 31 :</b> Influence du pH sur l'intensité du courant de pic du rouge Congo 5.10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> , + tampon phosphate 10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> , temps d'accumulation 15 min, pH compris entre 2 et 8,5. ...	83
<b>Figure 32 :</b> Signaux en VID du rouge Congo, obtenus aux différentes concentrations molaires (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 μmol.L <sup>-1</sup> ) dans du tampon phosphate 0,1 mol.L <sup>-1</sup> à pH 6 ; temps d'accumulation 15 min. En inséré : tracé de l'intensité du courant de pic en fonction de la concentration dans l'eau déionisée.....	84

<b>Figure 33</b> : Taux de variation du courant de pic enregistré sur EPC/FeOP en présence d'ions interférents introduits à différentes concentrations, temps d'accumulation 15 min ; pH 6 ; solution électrolytique : rouge Congo $5.10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> , + tampon phosphate $10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> . .....	85
<b>Figure 34</b> : Droite de calibration enregistrée sur EPC/FePO en milieu $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> tampon phosphate (pH 6), aux différentes concentrations molaires ( $0,5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ), temps d'accumulation 15 min.....	87
<b>Figure 35</b> : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur (a) EPC et (b) EPC/AlFePO dans une solution de NaCl $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> , vitesse de balayage ( $10-400$ mV/s).....	88
<b>Figure 36</b> : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC dans une solution de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> , vitesse de balayage ( $10-400$ mV/s). .....	88
<b>Figure 37</b> : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur les différentes électrodes dans une solution de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> , vitesse de balayage ( $10-400$ mV/s) sur (a) EPC/FePO, (b) EPC/AlPO, (c) EPC/AlFePO ; vitesse de balayage $10-400$ mV/s. ....	89
<b>Figure 38</b> : Superposition des courbes obtenues dans différentes solutions à $400$ mV/s dans (a) $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> NaCl, (b) $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . .....	90
<b>Figure 39</b> : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC dans (a) $\text{NaNO}_3$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> ; (b) $\text{NaNO}_3$ $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> + TP $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ; (c) $\text{NaNO}_3$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> + TP $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ; vitesse de balayage $10-400$ mV/s.....	91
<b>Figure 40</b> : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC/FePO dans (a) $\text{NaNO}_3$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> ; (b) $\text{NaNO}_3$ $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> + TP $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ; (c) $\text{NaNO}_3$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> + TP $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ; vitesse de balayage $10-400$ mV/s. ....	92
<b>Figure 41</b> : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC/AlPO dans (a) $\text{NaNO}_3$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> ; (b) $\text{NaNO}_3$ $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> + TP $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ; (c) $\text{NaNO}_3$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> + TP $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ; vitesse de balayage $10-400$ mV/s. ....	93
<b>Figure 42</b> : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC/AlFePO dans (a) $\text{NaNO}_3$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> , (b) $\text{NaNO}_3$ $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> + TP $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ; (c) $\text{NaNO}_3$ $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> + TP $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ; vitesse de balayage $10-400$ mV/s. ....	94
<b>Figure 43</b> : Signaux de voltammétrie cycliques enregistrés sur les différentes électrodes modifiées et dans les différentes solutions électrolytiques pour (a) EPC, (b) EPC/FePO, (c) EPC/AlPO, (d) EPC/AlFePO et (e) Superposition des signaux obtenus à $400$ mV/s dans $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> $\text{NaNO}_3$ en milieu tampon phosphate $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> . .....	95
<b>Figure 44</b> : Capacité spécifique des différents matériaux d'électrodes dans les différentes solutions électrolytiques pour (A) $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> NaCl, (B) $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> NaCl, (C) $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> $\text{KH}_2\text{PO}_4$ et (D) $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> . .....	97

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I</b> : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [94].....	16
<b>Tableau II</b> : Propriétés physicochimiques du méthylorange [99].....	19
<b>Tableau III</b> : Propriétés physicochimiques du rouge alizarin [103].....	20
<b>Tableau IV</b> : Propriétés physico-chimiques du rouge Congo [107]. ....	21
<b>Tableau V</b> : Réactifs chimiques utilisés.....	31
<b>Tableau VI</b> : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de voltammétrie cyclique du système $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sur les différentes électrodes.....	51
<b>Tableau VII</b> : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de voltammétrie cyclique du système $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ sur les différentes électrodes. ....	55
<b>Tableau VIII</b> : Valeurs des pentes et des coefficients de corrélation pour les différentes électrodes.....	60
<b>Tableau IX</b> : Équations des droites de calibration du MO et limites de détection pour les différentes électrodes.....	64
<b>Tableau X</b> : Comparaison des domaines de linéarité et des limites de détection obtenues. ...	65
<b>Tableau XI</b> : Paramètres physicochimiques de l'eau de source et de l'eau de robinet.....	65
<b>Tableau XII</b> : Limites de détection et équation de droites obtenues dans une eau de robinet.	66
<b>Tableau XIII</b> : Limites de détection et équations de droites obtenues dans une eau de source. .....	67
<b>Tableau XIV</b> : Paramètres cinétiques de la réaction avec le rouge alizarin. ....	71
<b>Tableau XV</b> : Droite de calibration et limites de détection obtenues pour les différentes électrodes.....	75
<b>Tableau XVI</b> : Tableau comparatif des performances de différents capteurs pour la détection du RA. ....	76
<b>Tableau XVII</b> : Droite de calibration en milieu réel pour les différentes électrodes. ....	77
<b>Tableau XVIII</b> : Valeurs de la capacité spécifique (F/g) des différents matériaux d'électrodes. .....	97

## RESUMÉ

## RESUMÉ

Dans ce travail, les nanoparticules d'oxydes de fer et/ou d'aluminium ont été synthétisées à partir d'une ressource secondaire, les peaux d'oranges dans le but d'améliorer leur capacité à adsorber des composés anioniques et d'évaluer leur aptitude comme matériau de stockage d'énergie. Les nanomatériaux obtenus à partir de peaux d'oranges sont les nanoparticules d'oxydes de fer (FePO), d'oxydes d'aluminium (AlPO), et d'oxydes mixtes de fer et d'aluminium (AlFePO). Ils ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, et analyse thermogravimétrique. Les différentes analyses confirment la formation des nanoparticules au cours de la synthèse. Les nanomatériaux présentent une porosité relativement élevée et des formes variées en présence de nanoparticules d'oxyde de fer et/ou d'aluminium incorporées dans la peau d'orange. La propriété structurale des nanomatériaux a contribué à la conception d'électrodes à pâte de carbone pour la détection des colorants anioniques d'importance environnementale. Les capteurs élaborés avec les nanomatériaux d'oxydes de fer, d'oxyde d'aluminium et d'oxydes mixte ont été dénommés respectivement EPC/FePO, EPC/AlPO et EPC/AlFePO. La caractérisation de ces matériaux à l'aide de deux sondes électrochimiques  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  a permis de mettre en évidence leur bonne affinité pour la sonde cationique. Les électrodes modifiées ont par la suite été appliquées à l'électroanalyse quantitative du méthylorange (MO), du rouge alizarin (RA) et du rouge Congo (RC), trois colorants textiles très toxiques. L'électroanalyse des colorants montre que les limites de détection obtenues avec EPC/FePO, EPC/AlPO, EPC/AlFePO sont respectivement de  $2,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $3,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $1,3 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  pour MO et de  $1,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $2,4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $2,6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  pour RA. Après optimisation des paramètres de détection sur le capteur EPC/FePO, une limite de détection (LD) calculée pour un rapport signal/bruit de fond de 3 égal à  $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  a été obtenue dans une solution de RC. Les nanomatériaux synthétisés ont enfin été évalués dans le but d'apprécier leurs aptitudes comme semi-conducteurs. EPC/AlFePO présente la meilleure valeur de la capacité spécifique (2025 F/g) dans la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , et par conséquent, une bonne résistance interne. AlFePO semble être un bon matériau pour la fabrication des piles à combustibles.

**Mots clés :** Peaux d'oranges, Synthèse verte, Nanomatériaux, Colorants textiles, Electroanalyse, Semi-conducteurs.

ABSTRACT

## ABSTRACT

In this work, nanoparticles of iron and/or aluminum oxides were synthesized from the secondary resource, orange peels, with the aim of improving their ability to absorb anionic compounds and their suitability as energy storage material. The nanomaterials obtained from the use of orange peels are those based on iron oxide (FeOP), aluminum oxide (AlOP), and mixed iron oxide and aluminum (AlFeOP). They were characterized scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and by thermal gravimetric analysis. These analyses confirm the formation of the nanoparticles during the synthesis. The nanomaterials have a relatively high porosity and varied shapes in the presence of iron oxide and/or aluminum nanoparticles incorporated in the orange peel. The structural properties of the nanomaterials have contributed to the design of carbon paste electrodes for the detection of anionic dyes of environmental importance. The sensors developed with the nanomaterials of iron oxide, aluminum oxide, and the mixed material were named CPE/FeOP, CPE/AlOP and CPE/AlFeOP respectively. The characterization of these materials using two electrochemical probes,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , has highlighted their good affinity for the cationic probe. The modified electrodes were then applied to the quantitative electroanalysis of methyl orange (MO), alizarin red (AR), and Congo red (CR), three highly toxic textile dyes. The electroanalysis of azo compounds shows that the detection limits obtained with CPE/FeOP, CPE/AlOP, and CPE/AlFeOP are  $2.9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , for MO and  $1.2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $2.4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $2.6 \times 10^{-8}$ , for AR respectively. Finally, after optimizing of the detection parameters on the CPE/FeOP sensor, a limit of detection (LOD), was obtained in CR solution calculated for a signal/background ratio of 3 equal to  $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ . The synthesized materials were then evaluated to assess their capabilities as semiconductors. CPE/AlFeOP is the modified electrode that has the best specific capacitance value in the  $0.5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$  solution and therefore has a good internal resistance. AlFePO seems to be a good material for the fabrication of fuel cells.

**Keywords:** *Orange peels, Green synthesis, Nanomaterials, Textile dyes, Electroanalysis, Semiconductors.*

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Les nanoparticules d'oxydes de métaux de transition synthétisés dans les matrices polymères sont sollicitées dans de nombreuses applications notamment la conception de matériaux catalytiques céramiques et magnétiques. Les oxydes dans un support polymère confèrent à ce dernier de nouvelles propriétés qui sont significativement différentes de celles de leur homologue polymère naturel [1, 2]. Ils ont une bonne stabilité thermique, les propriétés magnétiques et une très grande réactivité [1, 2]. L'utilisation de matériaux composites d'oxydes métalliques dans le traitement des eaux polluées a déjà fait l'objet de plusieurs travaux [3-5]. Parmi les méthodes utilisées pour la synthèse de ces matériaux, on peut citer la synthèse par ablation laser, la synthèse par réduction chimique, la synthèse par hydrolyse alcaline, etc [6, 7]. Ces méthodes présentent cependant l'inconvénient d'être coûteuses en raison de la forte énergie qu'elles nécessitent [8, 9]. De plus, le borohydrure de sodium, l'hydrazine hydrate et d'autres composés généralement utilisés comme agents réducteurs sont toxiques et dangereux pour l'homme et l'environnement [10]. Pour surmonter ces inconvénients, de grands efforts ont été faits pour utiliser des méthodes respectueuses de l'environnement pour la synthèse des nanomatériaux d'oxydes métalliques : la synthèse verte.

Récemment, la synthèse verte a fait l'objet de plusieurs études [3, 8, 9, 11, 12]. Les fruits, les graines, les tiges ou extraits de feuilles de plusieurs plantes ont été utilisés comme des agents bioréducteurs dans la synthèse verte de nanomatériaux [10]. De plus, des déchets résultant de la production des jus d'agrumes (orange, citron et mandarine) ont également été utilisés [13]. Cette méthode consiste à substituer les réducteurs chimiques par des extraits de plantes qui agissent comme agent réducteurs lors de la synthèse des nanoparticules [14].

Les industries agroalimentaire et cosmétique génèrent une abondance de résidus et déchets (enveloppes, racines, coquillages, pelures, etc) qui sont largement sous-utilisés (principalement utilisés comme aliments pour animaux). De plus, ces industries utilisent les extraits de peaux des fruits (papayes, patates, bananes, orange, etc) pour la fabrication des huiles essentielles et des compléments alimentaires [15]. Après utilisation, une mauvaise gestion des résidus entraîne plusieurs problèmes environnementaux. En effet, lorsqu'ils sont déversés près des sites de production ou dans des sites d'enfouissement, ils entraînent de graves impacts sur l'air, le sol et l'eau [16]. Par conséquent, la transformation de ces résidus en nanomatériaux est une voie importante qui peut être utilisée pour leur valorisation notamment dans le développement de matériaux d'électrode de haute qualité [17, 18]. Une méthode verte écologique et économique a récemment été rapportée pour la synthèse de nanoparticules

d'oxyde de fer en utilisant l'écorce d'orange comme agent stabilisant [19]. L'utilisation de la peau d'orange est due au fait qu'elle possède dans sa structure des groupements hydroxyles – OH et carboxyles -COOH, faisant d'elle un bon support et une matrice stable pour la fixation des métaux [5, 20-22]. De même, la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes d'aluminium [3, 11, 12] et d'oxyde mixte de fer et d'aluminium a pu être réalisée [4]. La synthèse de nanoparticules dans un support de polymère de pelures d'orange est une méthode appropriée pour synthétiser des nanomatériaux en raison du besoin croissant de développer une technologie respectueuse de l'environnement. La modification des électrodes en utilisant ces nanoparticules d'oxydes de fer et/ou d'aluminium serait une voie prometteuse pour l'électroanalyse des colorants.

Les eaux usées issues des industries textiles sont déversées sans traitement préalable dans les cours d'eaux et les rivières [23]. Dans ces eaux, on peut trouver les colorants azoïques en l'occurrence le méthylorange, le rouge Congo et un anthraquinone (le rouge alizarin), qui sont fortement toxiques et cancérogènes pour les êtres humains et les animaux. De plus, Ils sont difficilement biodégradables [1,2]. La lutte contre ce type de pollution est un défi pour la communauté scientifique. Le rouge Congo par exemple présente une grande toxicité due au groupe azo qui constitue la portion la plus labile de sa molécule. Cette liaison peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes pour se transformer en benzidine, connue comme une molécule cancérogène [23]. Compte tenu de ces impacts négatifs sur la vie humaine et l'environnement, il est nécessaire de développer des techniques analytiques pour la détection et l'élimination rapides et efficaces de ces colorants dans les eaux usées. La quantification précise de ces colorants dans l'environnement est donc d'une importance capitale. Cela permet de s'assurer de leurs concentrations dans les milieux pollués afin d'appliquer un traitement approprié. Plusieurs méthodes ont donc été mises sur pied pour leur détection [24].

Les méthodes les plus couramment utilisées pour la détection des colorants incluent la chromatographie, la spectrométrie et la méthode catalytique. Ces méthodes sont malheureusement limitées par la longue durée des analyses, leur complexité, leur faible sélectivité, leur faible sensibilité, et le coût élevé des équipements [24]. Les méthodes électrochimiques présentent l'avantage d'être simples, rapides, sélectives et ne nécessitent pas de longues étapes de préparation d'échantillon [24]. Pour la mise sur pied de ces méthodes, les chercheurs utilisent les matériaux biologiques comme modifiants d'électrodes. La peau d'orange modifiée par exemple a montré de bonnes performances pour l'adsorption des métaux lourds et des composés organiques (colorants, pesticides) [5, 25, 26]. Leur propriétés

adsorbantes et stabilisantes sont dues aux groupements hydroxyles -OH, carboxyles -COOH, amides -CONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> présents à leur surface [5, 20-22]. Les propriétés adsorbantes des peaux d'orange ouvrent donc une nouvelle perspective dans le domaine des capteurs électrochimiques.

Dans la littérature, plusieurs travaux portent sur la détection électrochimique des colorants cationiques [27, 28]. Cependant, peu de travaux traitent de la détection des colorants anioniques [29]. En outre, les nanoparticules de métaux obtenues par synthèse verte ont été utilisées pour l'adsorption des métaux [30, 31]. De même, les matériaux composites contenant des nanoparticules métalliques ont montré de bonnes performances lorsqu'ils sont utilisés comme modifiants d'électrodes [17, 18]. Peu de travaux dans la littérature portent sur l'électroanalyse d'un colorant en utilisant les nanoparticules d'oxydes de métaux [32]. Ce travail tient donc son originalité dans l'utilisation des nanoparticules d'oxydes de métaux synthétisées par la méthode dite de 'synthèse verte' pour l'électroanalyse des colorants anioniques.

Outre leur utilisation pour la détection des polluants, les nanoparticules métalliques ont aussi montré une bonne aptitude comme matériau de stockage d'énergie [33-35]. Cette propriété est exploitée dans le domaine de l'automobile notamment les batteries de véhicules, de téléphone et les tracteurs. Un matériau qui a une bonne capacité spécifique peut être utilisé comme complément des batteries des véhicules électriques (voitures, bus, locomotives) [36]. La vulgarisation de l'électronique portable et des véhicules électriques dans le monde stimule le développement de ces dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries et les supercondensateurs avec pour objectif principal l'obtention des densités de puissance et des densités d'énergie de plus en plus élevées. L'atteinte de cet objectif est fortement liée aux types de matériaux. L'un des objectifs de ce travail est d'évaluer l'aptitude de ces matériaux à pouvoir emmagasiner de l'énergie.

Ce travail a pour objectif général la synthèse à l'aide de peaux d'oranges des nanoparticules d'oxydes de fer et ou d'aluminium par la méthode dite de 'synthèse verte' et de leur application à la détection de quelques colorants en milieux aqueux ainsi que l'évaluation de leur aptitude au stockage d'énergie. De manière plus spécifique, il s'agira :

- de synthétiser et de caractériser les nanoparticules d'oxydes de fer et ou d'aluminium à base des peaux d'oranges ;

- d'utiliser ces nanoparticules comme modifiants d'électrodes à pâte de carbone pour l'électroanalyse du méthylorange, du rouge alizarin et du rouge Congo à l'état de traces en milieu aqueux.
- d'évaluer la capacité spécifique de ces matériaux d'électrodes, en vue de leur utilisation comme supercondensateurs.

Le présent document est subdivisé en trois grands chapitres :

- le premier chapitre est consacré aux généralités sur l'orange, l'utilité des peaux d'oranges, les nanoparticules d'oxydes de métaux, les différentes modifications et traitements des peaux d'oranges, et sur l'utilisation des nanomatériaux comme supercondensateurs. Une revue de la littérature sur les colorants, ainsi que sur les méthodes d'élimination et de détection y sont aussi décrites ;
- le deuxième chapitre porte sur la présentation du matériel, des réactifs, du processus de synthèse des nanoparticules et des méthodes d'analyses utilisées ;
- le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus au cours de la caractérisation des nanomatériaux, de l'étude de leurs propriétés de surface, de leur application pour la détection de divers colorants en milieu aqueux, et de leur application dans le domaine du stockage de l'énergie.

## CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DE LA LITTÉRATURE

# CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DE LA LITTÉRATURE

Pour mieux comprendre les raisons d'être de ce travail, il est important de faire une étude bibliographique sur les nanomatériaux et leurs méthodes de synthèses, les agrumes, les colorants, les techniques électrochimiques, ainsi que les condensateurs et les piles à combustibles.

## **I.1. Nanomatériaux d'oxydes métalliques**

### **I.1.1. Définition des nanomatériaux**

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. Les propriétés d'un matériau composite dépendent des caractéristiques physicochimiques de chaque constituant et de chaque matrice [37]. Un nanocomposite est un matériau solide multiphasé dont une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres [11]. Dans les nanomatériaux, la taille des éléments constitutifs est inférieure à 100 nm dans au moins l'une de ses dimensions [38]. Ils possèdent des propriétés particulières du fait de leur structure nanométrique.

### **I.1.2. Description et propriétés des nanoparticules d'oxydes de métaux**

Les nanoparticules présentent généralement une géométrie régulière sous forme de polyèdres formés par un empilement compact d'atomes métalliques autour d'un atome de base [39]. L'intérêt des chercheurs à l'égard des nanoparticules vient de leurs propriétés résultant de leur taille et leur grande surface spécifique. De plus, les nanoparticules d'oxyde de nickel, de manganèse, de cobalt, de titane, de fer et d'aluminium ont des propriétés optiques, magnétiques, électroniques et antimicrobiennes [39]. Les nanoparticules d'oxydes de fer ont une forte magnétisation [40].

Les nanoparticules d'aluminium sont thermodynamiquement stables sur une large plage de température. Elles sont donc favorables pour les réactions en raison de leur enthalpie de combustion élevée et de leur cinétique rapide [41]. Les propriétés caractéristiques de ces nanoparticules dépendent de leur distribution et de leur grande capacité énergétique. Les nanoparticules d'oxydes d'aluminium ont également une bonne surface spécifique, un grand nombre de sites actifs et une grande capacité de régénération [41, 42].

Les nanoparticules d'oxydes mixtes de fer et d'aluminium présentent également une grande surface spécifique c'est-à-dire une bonne capacité de rétention d'énergie et une bonne

stabilité thermique, ainsi que des propriétés optiques et électriques [4]. Ils ont également la capacité de générer de l'hydrogène et de la chaleur [41, 42].

### **I.1.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques**

La synthèse des nanoparticules métalliques retient beaucoup d'attention grâce à leurs diverses variétés et leurs applications multidisciplinaires notamment en biochimie, en chimie, en nanoélectronique, en médecine, dans les systèmes magnétiques... [4, 11, 19]. Les méthodes de synthèses généralement utilisées sont : la coprécipitation des sels de fer, l'approche par microémulsion, la décomposition thermique des ions précurseurs, la méthode hydrothermale, la méthode sonochimique, les méthodes sol-gel, les méthodes électrochimiques sous les conditions d'oxydations, la pyrolyse laser induite [4, 11, 19].

La synthèse des nanoparticules d'oxydes d'aluminium a fait l'objet de plusieurs travaux [41, 42]. Des travaux ont également été faits sur la synthèse des nanoparticules d'oxydes mixtes, plus précisément sur ceux du fer et d'aluminium [4]. Dans la littérature on relève aussi plusieurs travaux traitant de la synthèse des nanomatériaux d'oxydes métalliques ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et bimétalliques (Fe/Ni, Fe/Pd...) via les méthodes physicochimiques [39, 43, 44]. Néanmoins, ces méthodes présentent de nombreux inconvénients. En effet, les méthodes de synthèses physicochimiques nécessitent une forte consommation d'énergie et les produits chimiques utilisés comme agents réducteurs sont toxiques [14]. Pour surmonter ces difficultés, les chercheurs se penchent sur les bioressources tels que les bactéries, les extraits de plantes, les microbes et les déchets agricoles.

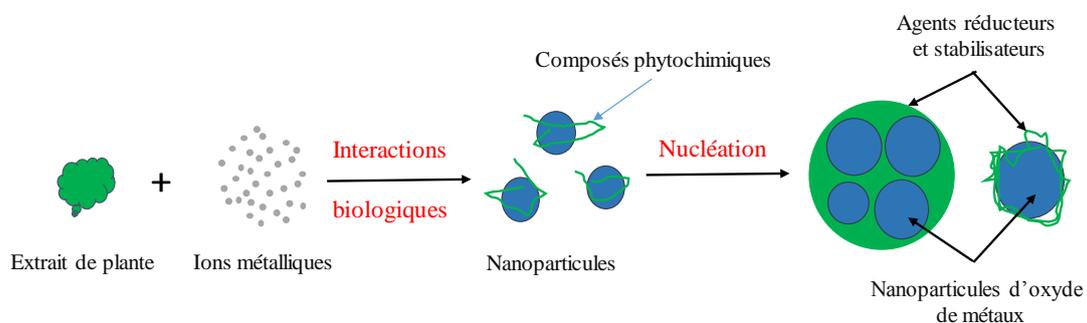
### **I.1.4. Synthèse verte des nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques**

Parmi les méthodes de synthèse des nanoparticules en solution, il existe une, dite "verte" qui est une méthode simple et respectueuse de l'environnement. Le processus de synthèse verte utilise des plantes, des microbes, des biopolymères et des déchets agricoles et se fait à basse température [45, 46].

#### **I.1.4.1. Synthèse verte utilisant les extraits de plantes**

Plusieurs travaux ont porté sur la synthèse verte des nanoparticules en utilisant les extraits de plantes diverses, notamment des extraits de feuilles d'*Eucalytus*, de *Calabura Muntingia*... pour la synthèse verte des nanoparticules de fer [14, 47] et d'aluminium [11] ainsi que la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes mixtes de fer et d'aluminium [4]. Elle consiste à rajouter des extraits naturels dans une solution aqueuse d'un sel métallique et attendre jusqu'à la variation de la couleur de la solution indiquant la formation de nanoparticules [14, 47]. Les polyphénols contenus dans les extraits de plantes ou substrat joue le rôle de stabilisant et de

réducteur pour la formation des nanoparticules. Le processus commence par un mélange d'un échantillon d'extrait de plante avec un sel métallique en solution. L'interaction biologique permet la réduction biochimique des sels qui commence immédiatement. Lors de la synthèse, il y a une première période d'activation pendant laquelle les ions métalliques du procédé sont convertis de leurs états d'oxydation mono ou divalents aux états de valence nulle et la nucléation des atomes métalliques réduits a lieu [48]. Elle est tout de suite suivie d'une période de croissance où les particules voisines plus petites fusionnent pour former de plus grandes nanoparticules qui sont thermodynamiquement plus stables tout en réduisant davantage biologiquement les ions métalliques. Au fur et à mesure que la croissance progresse, les nanoparticules s'agglomèrent pour former des variétés de morphologies différentes telles que les cubes, sphères, triangles, hexagones, pentagones, tiges et fils [49]. Dans la phase finale de synthèse, la capacité des extraits de plantes à stabiliser les nanoparticules détermine en fin de compte, la morphologie favorable et stable ainsi que la plus énergétique. Les propriétés de l'extrait de plantes telles que sa concentration, la concentration du sel, le temps de réaction, le pH de la solution de réaction et la température influencent significativement la qualité, la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées [48]. Le mécanisme de formation est illustré sur le schéma 1.

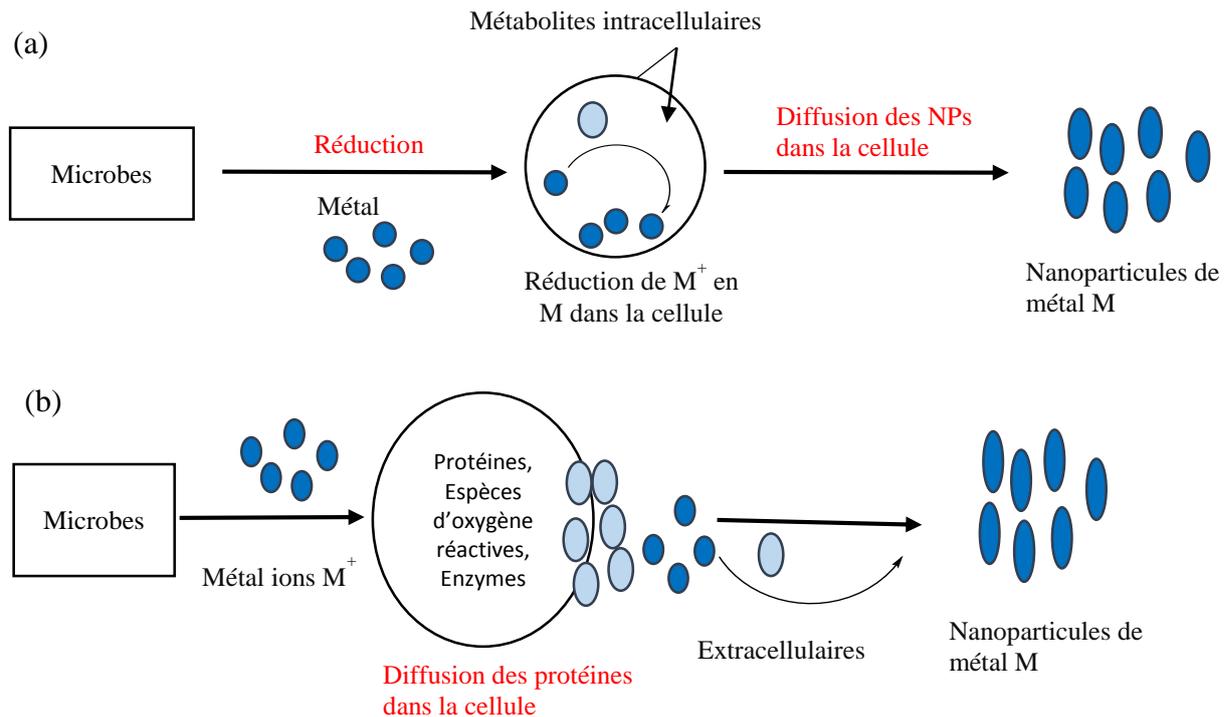


**Schéma 1** : Mécanisme de formation des nanoparticules à partir des extraits de plantes [48].

#### **I.1.4.2. Synthèse verte par utilisation de microbes**

La synthèse des nanoparticules à base de micro-organismes a gagné en importance en raison de ses avantages par rapport aux méthodes chimiques traditionnelles. Elle se fait à température ambiante, et est très économique en énergie et la production de sous-produits toxiques est limitée [50]. De plus, les précurseurs utilisés sont naturellement abondants et renouvelables, robustes et leur mise à l'échelle est aisée. Grâce à des processus intracellulaires ou extracellulaires, des micro-organismes tels que des champignons, des bactéries et des levures peuvent synthétiser des nanoparticules. Le mécanisme mis en jeu (Schéma 2) implique la

réduction des ions métalliques par des enzymes ainsi que la production de nanoparticules bien dispersées avec une distribution granulométrique moyenne plus faible. La surface des nanoparticules est incorporée avec des protéines naturelles, des tanins et des peptides comme agents de coiffage [50]. Bon nombre de nanoparticules ont été synthétisées à partir de cette approche notamment les nanoparticules d'argent en utilisant le microbe (algue) *Scenedesmus sp*, les nanoparticules d'or à base de *Rhodococcus sp*, les nanoparticules de CdS en utilisant la bactérie *Clostridium thermoaceticum* [51, 52].



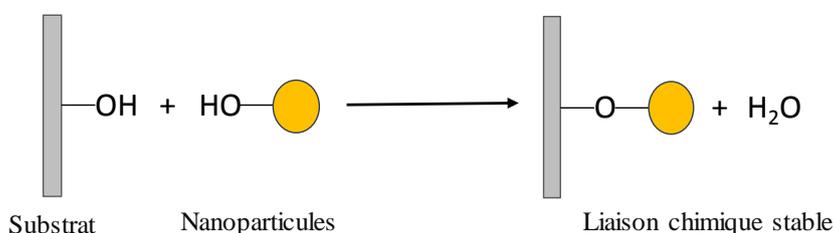
**Schéma 2** : Mécanisme de synthèse des nanoparticules en utilisant les micro-organismes (a) intracellulaire, (b) extracellulaire [50].

### I.1.4.3. Synthèse verte en utilisant les biopolymères

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant au monde car c'est un élément essentiel de la paroi cellulaire primaire de toutes les plantes [45]. Les matériaux à haute teneur cellulosique peuvent être utilisés pour préparer et stabiliser les nanoparticules d'oxyde de métaux. Lopez-Téllez et al. [53] par exemple ont extrait des composants cellulosiques à partir d'écorce d'orange en poudre séchée pour préparer des nano-tiges d'oxyde de fer. L'étude a démontré l'interaction entre les ions métalliques réduits et les groupes fonctionnels de la cellulose par des forces de van der Waals. De telles interactions ont contribué à stabiliser les nanoparticules après formation.

#### I.1.4.4. Synthèse verte en utilisant les déchets agricoles

La synthèse verte des nanoparticules en utilisant les déchets agricoles a également fait l'objet de plusieurs travaux [12, 14, 44]. Ici, les polyphénols contenus dans ces derniers agissent directement à la fois en tant que stabilisant et agent réducteur [12, 14, 44]. Le schéma 3 montre le processus de synthèse. La littérature présente la synthèse de plusieurs nanoparticules métalliques via cette méthode. L'on peut citer entre autres la synthèse des nanoparticules d'argent et de platine qui se fait en l'absence d'un tensio-actif ou d'un polymère pour diriger la croissance des nanoparticules [54]. La synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de zinc, d'oxydes de titane, d'oxyde de zirconium et de carbonate de calcium a également été reportée [33, 55].



**Schéma 3** : Processus de synthèse des nanoparticules en utilisant les déchets agricoles

Dans différentes études, l'extrait du son de sorgho a été utilisé par Njagi et al. [56] pour explorer l'effet des composés phénoliques présents dans ce dernier en vue de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer. Les nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés ont été utilisées pour la dégradation catalytique du bleu de bromométhyle en présence de  $H_2O_2$  [56]. Les déchets naturels de notre quotidien comme la paille de riz, les épluchures de fruits et légumes, le café et les résidus de déchets possèdent des ingrédients substantiels à utiliser pour la synthèse verte de nanoparticules en raison de l'abondance de composés polyphénoliques qu'ils stockent. Lunge et al. [57] ont utilisé des résidus de thé pour synthétiser les nanoparticules d'oxydes de fer dans l'optique d'éliminer les ions arsenic. Dans une autre étude, Khataee et al. [58] ont préparé les déchets de café carbonisé chargé de nanoparticules de  $Fe_3O_4$  et les ont appliqués à l'élimination d'un colorant azoïque. Les travaux de la littérature traitent également de la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques telles que  $SiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_3O_4$  et bimétalliques [39, 43].

De telles études prouvent que les résidus naturels offrent d'excellentes propriétés de stabilisation de surface et peuvent être utilisés pour diverses applications environnementales [45].

Cette méthode a été utilisée dans le cadre de ce travail pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer et ou d'aluminium en utilisant les peaux d'oranges comme support. Ce déchet est rejeté non seulement par les industries agroalimentaires mais aussi par les ménages.

Étant donné l'étendu du domaine dans lequel elles peuvent être appliquées, les nanoparticules d'oxydes métalliques sont très sollicitées par les chercheurs.

### **I.1.5. Applications des nanoparticules d'oxydes métalliques**

Les nanomatériaux sont appliqués dans divers secteurs tels que l'alimentation, l'agriculture, les cosmétiques, les médicaments, etc [59, 60]. Les nanomatériaux d'oxydes métalliques (dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), d'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), d'oxydes de silice ( $\text{SiO}_2$ ), etc), de silicates ou de carbonates rentrent dans la composition de plusieurs produits de soin, de cosmétiques ou alimentaires, des plastiques et caoutchoucs, des pigments de peinture [60]. Les nanomatériaux d'oxydes métalliques tels que l'argent, de par leur propriété bactéricide se retrouvent principalement dans le domaine de la parapharmacie avec le développement de pansements ou bien dans le cadre de technologie à haute valeur ajoutée tels que les textiles de hautes performances, vêtements antibactériens etc [61]. Les silicates sous forme de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) sont également très répandus dans différents secteurs (cosmétique, alimentaire, polymères, etc). À titre d'exemple, le dioxyde de silicium est utilisé depuis des dizaines d'années comme antiagglomérants (E551 dans le secteur alimentaire) ou comme porteur d'arôme dans des produits sous forme de poudre [60]. Les nanomatériaux peuvent également être présents dans les matériaux d'emballage (nanoargile, nano argent etc), afin d'en améliorer différentes propriétés (antibactérienne, résistance aux UV, résistance mécanique, etc).

Les nanoparticules d'oxydes métalliques ont largement été utilisées dans les domaines de l'adsorption, de la catalyse et des capteurs électrochimiques.

#### **➤ Dans l'adsorption**

Les nanoparticules sont utilisées pour le retrait des polluants, la dégradation des métaux lourds et le traitement des eaux. En l'occurrence, les nano-oxydes de fer ont été utilisés sous forme de suspensions liquides pour le traitement des eaux de surface et des effluents [5, 25, 62, 63]. Dans ce cas, ce sont les propriétés nano-adsorbantes et superparamagnétiques qui sont mises en valeur. En outre, le nanocomposite Fe-Al a été utilisé pour éliminer les ions fluorures. Une capacité d'adsorption maximale de  $42,95 \text{ mg.g}^{-1}$  avec une élimination des ions fluorures de 82,1 % a été obtenue à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une dose de nanocomposite de  $1,25 \text{ g.L}^{-1}$ . De même pour la synthèse du nanocomposite bimétallique Fe/Ni, Weng et al. [43] ont utilisé l'extrait au méthanol d'une feuille d'eucalyptus comme agent réducteur. Une analyse des extraits a été faite pour

identifier les différents composants présents. Les alcanes, les phénols, les aldéhydes, et les amines ont été trouvés dans la plupart de ces extraits, et suggèreraient que ces composants bioactifs ont agi comme agent réducteur. Le nanocomposite bimétallique préparé a été utilisé pour la dégradation du méthyl orange (MO). Une dégradation maximale de 29,2 % a été observée en utilisant les nanoparticules de fer synthétisées, et environ 99,6 % en utilisant les nanoparticules bimétalliques Fe/Ni suivant une cinétique de pseudo-premier ordre. Loppèz Tellez et collaborateurs [53] quant à eux ont synthétisé les nanoparticules de fer en utilisant les biopolymères en vue de l'élimination du chrome hexavalent et ont obtenu une capacité d'adsorption de 7,44 mg.g<sup>-1</sup>. Tous ces travaux montrent que les nanoparticules d'oxydes métalliques sont de bons adsorbants.

➤ **En catalyse**

Les nanoparticules d'oxydes de métaux (AgO, CuO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc) ont des bonnes propriétés catalytiques [3, 17, 64]. Elles sont généralement utilisées pour la bioremédiation en raison de leur capacité à dégrader divers polluants tels que les colorants organiques et les produits chimiques [39, 43]. Parmi ces nanoparticules, celles d'or sont très sollicitées. Les nanoparticules d'oxydes de métaux sont utilisées pour la dégradation des polluants en solution aqueuse par photocatalyse [3, 9].

➤ **Comme capteurs électrochimiques**

Les nanomatériaux semi-conducteurs ou métalliques avec leurs propriétés uniques (optiques, électriques et thermiques) associés aux nanotubes de carbone permettent le développement d'une nouvelle génération de matériaux électroniques et de nouveaux capteurs [65, 66].

Les nanomatériaux à base d'oxyde de métaux sont très sollicités dans le domaine de la détection électrochimique en raison de leur fiabilité, leur bonne biocompatibilité et leur haute conductivité. Les nanoparticules, les nanotubes et les nanofibres sont utilisés pour la fabrication des matériaux d'électrodes respectueux de l'environnement, pour la détection électrochimique et les applications de biodétection [65, 66].

Les nanomatériaux à base de nickel ont une bonne stabilité et une faible toxicité [67]. De même, diverses formes de nanomatériaux d'oxyde de manganèse tels que MnO et MnO<sub>2</sub> sont également très utilisés comme matériaux d'électrode dans la détection électrochimique [67]. Par ailleurs, l'utilisation des matériaux naturels, disponibles, peu coûteux, respectueux de

l'environnement comme les agrumes, est une voie prometteuse pour l'élaboration des capteurs performants.

## **I.2. Généralités sur les agrumes**

### **I.2.1. Principaux agrumes et leurs vertus**

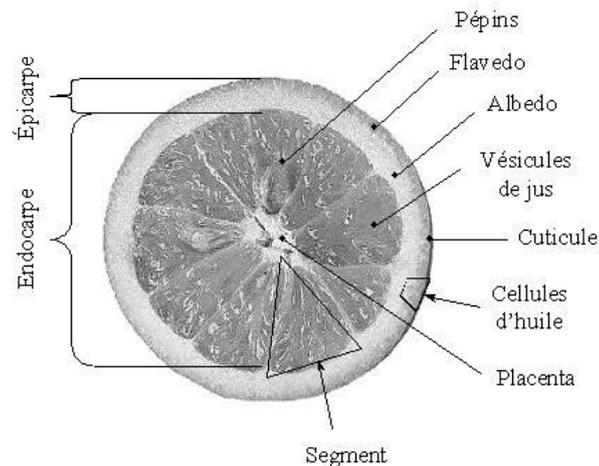
Les agrumes désignent tous les fruits du genre *Citrus*. Il s'agit principalement de *Citrus reticulata* Blanco ou mandarinier, *Citrus maxima* Merr ou pamplemoussier, *Citrus aurantium* ou bigaradier, *Citrus paradisi* Macf ou pomelo, *Citrus medica* ou cédratier, *Citrus limon* Burm ou citronnier, *Citrus aurantifolia* Swing ou limettier, *Citrus Sinensis* ou oranger : [11, 68, 69]. Tous ces fruits du genre *Citrus* sont riches en vitamine C et en glucides. Ils contiennent des composés phénoliques et des flavonoïdes qui sont des composants antioxydants qui permettent de lutter contre les radicaux libres responsables du vieillissement de la peau [70]. Ils ont des vertus culinaires notamment dans la fabrication des boissons et des huiles essentielles. Ils sont également utilisés comme complément alimentaire [71].

L'orange, après être consommée génère des milliers de tonnes de déchets qui sont rejetés dans l'environnement sans un traitement complet [72]. C'est donc l'un des déchets issus de la biomasse les plus abondants [73]. Afin de valoriser ce déchet agricole, il a été utilisé dans le cadre de ce travail.

### **I.2.2. Structure de l'orange**

D'un point de vue botanique, les agrumes sont des fruits charnus de type baie avec un péricarpe structuré en trois parties bien distinctes [74] :

- L'épicarpe : c'est la partie colorée appelée '*flavedo*'. Elle représente 8 à 10% du fruit, contient des glandes à huiles essentielles (responsables de l'odeur particulière de l'orange), des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.
- Le mésocarpe : le mésocarpe interne est appelé '*albedo*'. Il représente 12 à 30 % du fruit. De couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, les hémicelluloses, des sucres solubles, des acides aminés et de la pectine.
- L'endocarpe ou épiderme interne émaillé de poils succulents qui remplissent l'intérieur des loges capillaires. Il représente 50 à 80 % du fruit. L'endocarpe est constitué des pigments et des sucres [75]. Le Schéma 4 présente les caractéristiques morphologiques d'un *Citrus*.



**Schéma 4 :** Caractéristiques morphologiques d'un Citrus [76].

Les peaux d'oranges sont constituées de pectine, de flavonoïdes, de caroténoïdes et de limonène. Sa porosité est située dans la zone 'd'albedo', sa partie blanche et spongieuse se compose des cellules agrandies avec les grands espaces intercellulaires [77].

### **I.2.3. Production et utilisation des oranges**

#### **I.2.3.1. Production**

L'oranger est l'un des arbres les plus cultivés au Cameroun [78]. Les zones de production de l'orange se situent dans le grand Nord à Doumro, Ngaoundéré et Mbé. Dans la région de l'Ouest, les oranges sont produites principalement dans le Noun. Dans le littoral les oranges sont produites dans les localités de Njombé, Mbanga, Yabassi et Moungo. Au Sud-ouest, les zones de productions se situent à Tombel et à Manfé. Au Nord-Ouest, le bassin de production se localise dans le département du Bui à Jakiri. Dans la région du centre, les oranges sont produites dans le département du Mbam. La production de l'Est est localisée à Batouri. Les variétés locales sont disponibles entre septembre et février. Entre mai et juin la production est presque inexistante [79].

#### **I.2.3.2. Utilisation des oranges et des peaux d'oranges**

Les oranges et les peaux d'oranges ont des vertus tant dans l'alimentation que dans la médecine. Elles peuvent aussi être utilisées pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de métaux.

### ➤ **Dans l'alimentation**

L'orange est l'un des fruits les plus consommés en raison de leur bonne saveur, de leur valeur nutritive élevée et de leur composition riche en molécules bioactives (plus de 170 composés phytochimiques sont décrits) [15]. Un régime riche en fruits est source de protection contre les maladies cardiovasculaires et certaines formes de cancers. Des études ont montré que les antioxydants présents dans les fruits participent aux effets protecteurs [80]. Ils fournissent par ailleurs, des quantités intéressantes de minéraux variés (notamment le calcium, facilement utilisable par l'organisme, le potassium et le magnésium), avec un apport énergétique modéré : 245 kcal pour 100 g. Un verre de 250 mL de jus consommé apporte à l'organisme des nutriments, en moyenne 1,1 g de protéines, 0,1 g d'acides gras, 8,5 g de carbohydrate, et 1,7 g de fibres [81]. Les écorces d'oranges sont également des additifs importants pour les aliments et dans de nombreuses préparations comme les jus et les cocktails [16, 82].

### ➤ **Propriétés médicinales des peaux d'oranges**

Certaines investigations sur la composition en macro et micronutriments ont permis de rendre compte de plusieurs vertus thérapeutiques des écorces d'oranges [16]. Ce caractère implique des composants aromatiques volatils du zeste appelés essences constitués principalement des huiles essentielles [71]. Les peaux d'orange ont des valeurs thérapeutiques, antiseptiques et analgésiques [82].

### ➤ **Autres applications**

Les antioxydants présents dans les peaux d'orange sont capables de piéger les radicaux libres générés en permanence par notre organisme ou formés en réponse à des agressions extérieures (pollutions diverses, infections, etc.). Les poly-phénols également présents dans les peaux d'orange peuvent renforcer nos défenses naturelles contre le stress oxydant en protégeant les constituants tissulaires. Les polyphénols peuvent aussi jouer un rôle d'antimutagène, d'anti-inflammatoire, d'antimicrobien, d'anti-tumorale ou d'antivirale [83].

Les peaux d'orange sont utilisées en cosmétique pour la fabrication des parfums, l'extraction des huiles essentielles et en industrie pour la production des carburants [84] et des alcools tels que le bioéthanol et le biobutanol [85]. Toutefois, ces peaux d'oranges se retrouvent rejetées dans la nature après utilisation du fruit ou après l'extraction du jus par les industriels. En effet, les industries de transformation des agrumes génèrent des sous-produits tels que les peaux, la pulpe et les pépins qui recouvrent environ 45 à 60 % du fruit entier et qui sont souvent rejetés dans la nature. Au cours de la transformation des agrumes, les peaux d'orange qui sont des sous-produits primaires non traitées, deviennent une source de pollution environnementale

[86]. À cet effet, plusieurs chercheurs ont utilisé les peaux d'orange pour dépolluer les eaux contaminées [5, 31, 73, 86, 87].

➤ **Les peaux d'orange utilisés pour la synthèse verte des nanomatériaux**

Les extraits aqueux d'écorces d'oranges ont été utilisés comme agent réducteur biologique pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc [55]. On note aussi la synthèse verte des nanoparticules d'argent à partir des huiles essentielles des peaux d'oranges [88]. De même, la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de zinc à l'aide d'extrait d'écorce de *Citrus Cinensis* a été reporté [55]. Dans la littérature on rencontre les travaux qui traitent également de la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de fer en utilisant les extraits de peaux d'oranges [4, 19].

Les nanomatériaux synthétisés dans le cadre de ce travail ont été utilisés pour l'électroanalyse de quelques colorants.

### **I.3. Généralités sur les colorants**

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixé sur un substrat et lui communiquer sa coloration. Les groupes chromophores et les auxochromes sont les deux composants essentiels de sa molécule [89].

#### **I.3.1. Propriétés des colorants**

En général, la coloration d'une molécule consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), de groupes auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques. Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles [90]. L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support. Il peut améliorer la solubilité du colorant et être appliqué en milieu aqueux [91]. Plus le groupement chromophore est auxochrome, plus la couleur est intense (Voir Tableau I).

**Tableau I** : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [91].

<b>Groupements chromophores</b>	<b>Groupements auxochromes</b>
Azo (-N=N-)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Azométhine (-CH=N-)	Amine secondaire (-NHR)
Azoxy (-N=N=O)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Hydroxyl (-OH)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Methoxy (-OCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Iode (-I)
Thio (>C=S)	Brome (-Br)
Ethényl (-C=C-)	Chlore (-Cl)

### **I.3.2. Classification des colorants**

Il existe plusieurs méthodes de classification des colorants. Elles peuvent être fonction de leur teinte, de leur charge en solution ou de leur structure chimique [91].

#### **I.3.2.1. Classification tinctoriale**

Cette classification est fonction de la liaison colorant/substrat qui peut être du type ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente [28]. On distingue les colorants directs et les colorants réactifs.

##### ***I.3.2.1.1. Colorants directs***

Ce sont des composés hydrosolubles et généralement anioniques [92]. Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques, liée à la structure plane de leurs molécules. Parmi les colorants directs, on retrouve les colorants acides et les colorants basiques.

- Les colorants acides ou anioniques : Ils sont très utilisés grâce à de leur couleur brillante et à leur excellente coloration. Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils possèdent une affinité élevée avec les fibres textiles. Une eau qui contient des colorants acides a une coloration intense, et un niveau de toxicité élevé [91].

- Les colorants basiques ou cationiques : Ce sont des sels d'amines organiques. Ils sont très solubles dans l'eau et possèdent une faible résistance à la lumière. Comme leur nom l'indique, ils se présentent sous la forme de cations responsables de la couleur (accompagnés d'un anion minéral de faible masse molaire ou d'un carboxylate) [91]. Le centre de charge

positive est un atome d'azote (colorant azoïque ou anthraquinone) ou plus rarement d'oxygène, de soufre ou de phosphore [92].

### ***1.3.2.1.2. Colorants réactifs***

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores et d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone. Cette dernière assure la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont par conséquent très toxiques. Ainsi, leurs molécules doivent présenter des groupements fonctionnels, susceptibles d'assurer des réactions d'addition ou de substitution avec les groupes OH, SH ou NH<sub>2</sub> de la fibre textile [92]. Ils sont solubles dans l'eau.

### **1.3.2.2. Classification chimique**

D'après la classification chimique, on distingue les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques.

#### ***1.3.2.2.1. Les colorants azoïques***

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (respectivement azoïques symétriques ou dissymétriques) [93]. Ce sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Ces colorants sont les plus utilisés et représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [28]. De par leur caractère électro-attracteur, ces colorants par leur groupe azo génèrent des déficiences électroniques [28]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action des enzymes azo-réductases pour se transformer en composés amino cancérigènes et toxiques pour l'homme [94]. L'azobenzène, l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme. Ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires autorisés dans la plupart des pays [28]. Une eau de consommation dont la concentration en colorants azoïque est supérieure à 3,1µg/L expose les humains à des maladies cancérigènes [91].

#### ***1.3.2.2.2. Les colorants anthraquinoniques***

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester de la cellulose. La molécule de base de ce

groupe de colorant est l'antraquinone qui présente le groupe carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique qui est le chromophore [95].

### I.3.3. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable. Les colorants constituent une classe de composés très utilisées par de nombreuses filières industrielles. On peut citer principalement [28] :

- les industries plasturgiques (colorants) ;
- les imprimeries (encres) ;
- les industries agro-alimentaires (confiserie, pâtisserie, siroperie, fromagerie, ... ) ;
- les industries du bâtiment (peintures et vernis) ;
- les industries cosmétiques (colorants capillaires) ;
- les industries pharmaceutiques (colorants) ;
- les industries mécaniques (peintures, colorants de carburants et huiles) ;
- les industries textiles.

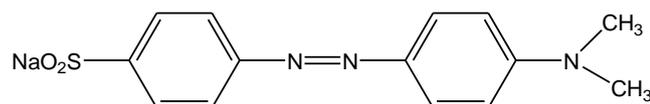
Les colorants ont une résistance à l'abrasion, une stabilité photolytique des couleurs, une résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et une résistance aux attaques microbiennes selon le type d'application et d'utilisation [28, 91]. En effet, un bon colorant doit avoir une longue durée de vie sur le produit sur lequel il est appliqué. Cette qualité est aussi à l'origine de leur persistance dans l'environnement [28, 91].

### I.3.4. Quelques colorants étudiés dans ce travail

Les colorants étudiés sont : le méthylorange, le rouge Congo, qui sont tous des colorants azoïques et le rouge Alizarin qui est un anthraquinone.

#### I.3.4.1. Le méthylorange

Le colorant méthylorange de son nom selon l'IUPAC 4-((4 (diméthyl amino) phénylazo) benzène acide sulfonique est un colorant anionique et azoïque de formule brute  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  utilisé dans l'industrie textile [29, 94]. Sa structure moléculaire est présentée par le Schéma 5.



**Schéma 5** : Structure moléculaire du méthylorange.

Ce colorant à l'apparence d'une poudre orange existe sous deux formes tautomériques en solution aqueuse, la forme azo et la forme hydrazone qui leur confère des propriétés à la fois

acides et basiques. Sa forme basique a une coloration jaune et sa forme acide a une coloration rouge. Il sert ainsi d'indicateur coloré avec un point de changement à pH 4,3 (pKa= 4,3). Le tableau II présente les propriétés physicochimiques du méthylorange.

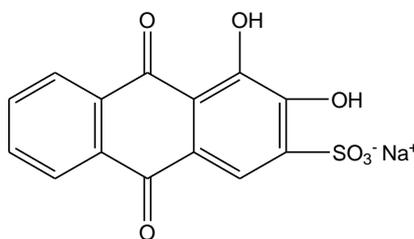
**Tableau II** : Propriétés physicochimiques du méthylorange [96]

Apparence	Poudre de couleur orange
Masse molaire	305,354 g/mol
Solubilité dans l'eau	5,2 g/L à 25°C)
pH	4,6 à 6,3
Température de fusion	> 300°C
pKa	4,3
Zone de virage	4,2-6,3 (du rose au rouge et du jaune à l'orange)

Il est très soluble dans l'eau (5,2 g/L à 25°C). Sa présence dans les cours d'eaux peut être à l'origine d'une eutrophisation du milieu aquatique, des allergies dermatologiques et des irritations cutanées [94]. Consommé à de faibles doses, il cause une irritation des yeux. À des doses plus élevées soit 1,29 g/kg de poids humain sa consommation est mortelle [94]. La nécessité d'épurer les eaux de rejet contenant l'Orange II est donc liée aux effets induits par ce polluant. Son accumulation représente un danger pour les êtres humains et une menace pour les micro-organismes aquatiques [29, 94].

#### I.3.4.2. Le rouge alizarin

Le rouge alizarin est un colorant synthétique anionique [97]. De son nom systématique acide 3,4 dihydroxy-9,10-dioxo-2-anthracenesulfonique, c'est l'un des colorants les plus connus en industrie. Il appartient à la famille des anthraquinones. Sa formule brute est  $C_{14}H_7NaO_7S$  et sa structure chimique moléculaire est représentée sur le Schéma 6.



**Schéma 6** : Structure moléculaire du rouge alizarin [98].

Le rouge alizarin est un colorant largement utilisé dans l'industrie textile [97]. Il est soluble dans l'eau (12g/L à 25°C) [98]. Sa couleur varie en fonction du pH. Elle est jaune sous

sa forme acide et rouge sous sa forme basique : c'est donc un indicateur acido-basique. Il est électrochimiquement actif et est utilisé comme médiateur rédox [99]. À cause de sa bonne stabilité thermique, optique et physicochimique, le rouge alizarin ne se dégrade pas facilement dans les milieux naturels [97]. C'est un bon oxydant qui doit être conservé à l'abri de la chaleur. Le Tableau III présente les propriétés physicochimiques du rouge alizarin.

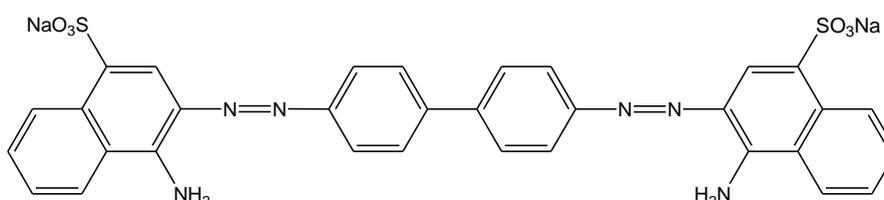
**Tableau III** : Propriétés physicochimiques du rouge alizarin [100].

Apparence	Poudre de couleur rouge – marron
Masse molaire	309,29 g/mol
Solubilité dans l'eau	12 g/L à 25°C)
pH	4,3 à 12,0
Température de fusion	279 à 283°C
pKa	11,2
Zone de virage	10,1-12 (du jaune au rouge)

Le rouge alizarin est aussi un colorant toxique. Il a une  $DL_{50}$  intraveineuse de 70 mg/kg et chez l'homme, il provoque des problèmes de santé comme la dermatite [101]. En cas d'incendie, il peut former des vapeurs toxiques de  $NO_x$ . Il peut s'avérer dangereux par ingestion, par inhalation ou absorption cutanée.

#### I.3.4.3. Le rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant polyazoïque de nom systématique diphenyldiazo-bis- $\alpha$ -naphthylaminesulphonate sodium (il possède deux groupements azo) [102]. Sa formule brute est  $C_{32}H_{22}N_6O_6Na_2S_2$  et sa structure moléculaire est représentée sur le schéma 7 [28]. C'est un colorant azoïque encore appelé acide 1-naphtalènesulfonique ou 3,3-(4,4 biphenylenebis (azo)) bis (4-aminodisodium). Il est classé parmi les colorants directs anioniques ayant une affinité pour les fibres cellulosiques lorsqu'ils sont appliqués dans un bain aqueux contenant un électrolyte [103]. Il a été découvert en 1884 par le chimiste allemand du nom de BOTTIGER.



**Schéma 7** : Structure de la molécule du rouge Congo.

Le rouge Congo est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques [90, 91]. Il est principalement utilisé dans les industries textiles, du papier [32]. Le Tableau IV présente quelques propriétés physicochimiques du rouge Congo [32].

**Tableau IV** : Propriétés physico-chimiques du rouge Congo [104].

Apparence	Poudre de couleur rouge foncé
Masse molaire	696,663 g/mol
Solubilité dans l'eau	25 g/L à 20°C
pH	5,8 (10 g/L, H <sub>2</sub> O à 20°C)
Température de fusion	>360°C
pKa	3,3
Zone de virage	3,2-5,2 (du bleu au rouge)

En chimie, le rouge Congo est utilisé comme indicateur de pH. En effet, sa couleur varie en fonction du pH du milieu. Elle est bleue nuit pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 5 et rouge pour des pH supérieurs à 5,2 [105]. Il est difficilement biodégradable à cause de sa stabilité structurale [102]. Le rouge Congo contient des groupements phénoliques qui sont extrêmement toxiques et certains ont des effets nocifs sur la santé (difficulté avec la respiration, fièvre, mal de tête, nausée, vomissement, etc...) [106].

### **I.3.5. Contrôle de la pollution des eaux par les colorants textiles**

Les industries textiles rejettent les eaux usées contenant une grande concentration en colorant. Ces dernières représentent une source de pollution pour l'environnement vu leur structure constituée de plusieurs groupements aromatiques [28], leur non dégradabilité [94] et leur résistance à la lumière [107]. Les rejets teinturiers présentent de nombreux dangers pour l'environnement, il s'agit par exemple de :

- l'eutrophisation : c'est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique lié à un apport excessif de substances nutritives [28].
- la couleur, la turbidité et l'odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau entraîne une prolifération bactérienne, entraînant l'apparition d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales [90, 108].
- la persistance : la faible biodégradabilité de ces composés, due à leurs structures complexes, les rend impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [90, 91].

Le rouge Congo est un colorant dangereux pour la vie des plantes aquatiques (réduit l'effet photosynthétique) et cancérigène pour les humains [28]. Le méthylorange et le rouge alizarin ne sont pas en reste ; ce sont des colorants qui, du fait de la présence des composés aromatiques dans leur structure sont difficiles à dégrader dans la nature [97]. Tous ces colorants suscités sont toxiques à l'homme. Parmi les méthodes de traitement pratiqué pour la dégradation des colorants il y'a l'adsorption sur charbon actif, la filtration membranaire [109], la coprécipitation, les procédés photocatalytiques [90, 108], les procédés d'oxydation avancée (POA) [110], les procédés sol-gel [111].

Cependant, pour éliminer efficacement un polluant, on doit être capable de le quantifier. Ce travail préalable permet de connaître la concentration du colorant dans le milieu à analyser. Les méthodes électrochimiques sont très sollicitées à cet effet car elles sont d'une haute performance et d'une grande facilité de mise en œuvre. De plus et il est possible d'élaborer de nouveaux capteurs efficaces pour la quantification de ces colorants.

#### **I.4. Capteurs électrochimiques et détection des colorants**

##### **I.4.1. Capteurs électrochimiques**

Un capteur chimique est un dispositif simple qui transforme une information chimique (nature et concentration d'une espèce spécifique) en un signal facilement exploitable pour l'analyse. Un capteur est constitué de trois unités fonctionnelles de base [112]:

- un système récepteur qui est généralement une couche sélective permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit. Cette couche réceptrice peut être composée de différents types de récepteurs : molécules synthétiques, enzymes, anticorps, cellules, etc.

- un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique.

- un système analyseur qui transforme (conversion, amplification) le signal obtenu du transducteur en un signal exploitable par l'opérateur.

Un capteur électrochimique se définit comme un dispositif capable de traduire un signal électrique mesuré au cours d'un échange d'électrons entre une espèce et la surface d'une électrode en un signal visuel directement proportionnel à la quantité de l'espèce ayant réagi [28]. Dans ce cas, le récepteur est l'électrode de travail et le potentiostat joue à la fois le rôle de transducteur et d'analyseur. Le signal exploité correspond donc à des processus électrochimiques de l'analyte qui se produisent à la surface de l'électrode. Ces capteurs sont particulièrement intéressants en raison de leur sensibilité élevée, de leur sélectivité, de leur simplicité de mise en œuvre (pas de main-d'œuvre qualifiée nécessaire) et de leur faible coût.

Ils ont un vaste domaine d'applications (médicales, industrielles, agricoles et environnementales) [113]. L'électrochimie offre en effet des perspectives intéressantes quant à la miniaturisation et à l'industrialisation à faible coût de capteurs simples, fiables et robustes. Ces capteurs électrochimiques se répartissent en trois types : les capteurs potentiométriques, les capteurs conductimétriques, les capteurs ampérométriques.

#### **I.4.1.1. Capteurs potentiométriques**

La potentiométrie est l'étude de la variation à courant contrôlé du potentiel au sein d'une cellule électrochimique. Dans le cas de ce type de capteurs électrochimiques, un équilibre s'établit à l'interface électrode-électrolyte et l'information sur la concentration de l'échantillon en analyte est obtenue à partir de la différence de potentiel mesurée entre l'électrode de travail (récepteur) et l'électrode de référence [113]. Le dispositif expérimental potentiométrique classique est constitué de deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique [113] :

- Une électrode de travail ou électrode indicatrice dont le potentiel varie en fonction de l'activité de l'analyte ;
- Une électrode inerte ou électrode de référence qui a un potentiel fixe.

Le principe de la potentiométrie repose sur la mesure de la différence de potentiel entre ces deux électrodes [113]. Lorsque l'intensité de courant est imposée durant la mesure, la potentiométrie est dite à courant imposé. Si par contre le courant est nul, on parle de potentiométrie à courant nul. Les changements enregistrés au cours de la mesure est le fruit de la variation de la concentration de l'analyte dans le milieu [113].

#### **I.4.1.2. Capteurs conductimétriques**

La conductimétrie est une méthode électrochimique qui permet de mesurer la capacité d'une solution électrolytique ou d'un milieu, à conduire le courant électrique entre deux électrodes indicatrices. Ce type de capteurs est basé sur des variations de conductivité électrique d'un film ou d'un matériau, générées par la présence de l'analyte en solution [113]. Tout comme les capteurs potentiométriques, les capteurs conductimétriques sont fondamentalement non sélectifs et ce n'est qu'avec une fonctionnalisation de surface judicieuse que la sélectivité de ces capteurs est considérablement améliorée [113]. Pour cela, les électrodes sont plongées dans une solution électrolytique. La tension est ensuite mesurée pour une intensité fixe, ou alors l'intensité pour une tension précise afin de déterminer la résistance ou la conductance du milieu étudié [114]. En première approximation, pour des solutions de concentration faible, la conductivité est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte. Ces capteurs

conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution et leur utilisation demande de bien maîtriser la composition ionique des solutions.

#### **I.4.1.3. Capteurs ampérométriques**

Comparés aux autres types de capteurs électrochimiques, les capteurs ampérométriques sont sensibles et précis. Ils trouvent leur application en médecine notamment dans la détection du glucose et pour le contrôle de la pollution de l'environnement [115]. Dans ce cas, c'est une relation entre l'intensité du courant et la concentration de l'analyte en solution qui est exploitée [24, 115]. Les informations inhérentes à l'analyte considéré sont obtenues par l'application d'un potentiel à l'électrode de travail qui provoque l'oxydation ou la réduction de ce dernier (à condition qu'il soit électroactif) avec apparition d'un courant qui est mesuré. Ce type de capteurs présente une bonne sélectivité intrinsèque étant donné que les processus redox des analytes électroactifs se font à des potentiels caractéristiques bien définis et l'intensité du signal du pic de réduction ou d'oxydation de l'analyte considéré est proportionnelle à sa concentration [112]. Les électrodes généralement utilisées sont celles de cuivre, de nickel, de cadmium cuivré, de platine, d'or, d'argent et de carbone [113]. Cette dernière est l'une des plus précises car les matériaux à base de carbone possèdent de multiples propriétés avantageuses en électroanalyse (facilité de mise en œuvre, surface renouvelable...). C'est le cas des nanotubes de carbone, du diamant dopé, du carbone vitreux et du graphite [27, 115].

De nombreux chercheurs ont eu recours aux matériaux modifiés pour améliorer la capacité d'accumulation à la surface de l'électrode afin d'obtenir par la suite une bonne limite de détection [27, 29, 32, 115, 116]. Les électrodes généralement modifiées sont ceux de carbone vitreux et à pâte de carbone. Les modifiants utilisés peuvent être soit les nanotubes de carbone, soit les argiles, ou même les matériaux lignocellulosiques (MLC) [27, 29]. Ces matériaux lorsqu'ils sont modifiés permettent d'améliorer de façon considérable la sensibilité du capteur élaboré en vue d'une détection efficace du colorant souhaité [29]. Suivant la même logique, les chercheurs ont porté un intérêt particulier sur les nanoparticules d'oxydes de métaux [30, 44, 47]. Ces nanoparticules associées aux matériaux issus de la biomasse peuvent conférer au matériau final des propriétés intéressantes pour une quantification efficace du colorant analysé. De plus, les matériaux issus de la biomasse (présence des groupements OH à leur surface) sont de bons supports stabilisant pour la formation des nanoparticules. Dans ce travail, les nanoparticules d'oxydes de fer et ou d'aluminium à base des peaux d'oranges (déchet agricole) ont été utilisées comme modifiant d'une électrode à pâte de carbone pour la détection électrochimique de trois colorants anioniques.

## **I.4.2. Détection électrochimique des colorants**

Les méthodes électrochimiques permettent de faire une détection quantitative des polluants. Dans leur grande majorité, les capteurs électrochimiques utilisent un dispositif simple à trois électrodes dont une électrode de travail, une électrode de référence, et une contre électrode (cette rubrique sera mieux détaillée au chapitre II). Quelques travaux portent sur l'électroanalyse du rouge Congo, du méthylorange et du rouge Alizarin [29, 32, 66]. Par ailleurs, plusieurs travaux traitent de l'élimination de ces colorants par photocatalyse ou par oxydation photocatalytique [43]. Cependant, peu d'auteurs ont porté leur attention sur la détection électrochimique des colorants notamment le méthylorange et le rouge Congo en utilisant les électrodes modifiées [29, 32]. Tcheumi et collaborateurs ont modifié une électrode de carbone vitreux par une smectite modifiée pour la détection du méthylorange et ont obtenu une limite de détection de  $4 \cdot 10^{-8}$  mol/L [29]. Shetti et ses collaborateurs quant à eux ont utilisé une électrode de carbone vitreux modifiée par l'oxyde de graphène pour l'électroanalyse du rouge Congo et ont obtenu une limite de détection de l'ordre de  $10^{-7}$  mol/L [32]. Pushpanjali et ses collaborateurs ont eux obtenu une limite de détection de  $5,9 \cdot 10^{-7}$  mol/L pour la détection électrochimique du rouge alizarin [66]. La détection électrochimique des colorants notamment anioniques demeure un axe peu exploré, encore moins lorsque les matériaux utilisés pour la modification de l'électrode sont des nanomatériaux. Aucun travail à notre connaissance ne porte sur la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de fer et ou d'aluminium pour des applications électrochimiques, d'où l'intérêt de ce travail.

Les méthodes électrochimiques sont également utilisées pour vérifier la capacité de stockage d'un matériau d'électrode utile dans les supercondensateurs.

## **I.5. Condensateurs et piles à combustibles**

### **I.5.1. Condensateurs et supercondensateurs**

#### **I.5.1.1. Définitions**

Un condensateur est un composant électronique élémentaire, constitué de deux armatures conductrices et séparées par un isolant polarisable. Ce sont des composants passifs indispensables dans les circuits électroniques de puissance, compte tenu de leur capacité à stocker de l'énergie [117].

Un supercondensateur est un intermédiaire entre une batterie et un condensateur en termes de puissance et d'énergie. Il permet de stocker de l'énergie en utilisant les piles à combustibles ou les batteries [118]. Il peut stocker de l'énergie par deux processus. Le premier est la séparation des charges positives et négatives à l'interface entre l'électrode solide et l'électrolyte

liquide. Le deuxième emmagasine des charges par des réactions faradiques réversibles (réactions de transfert d'électrons entre les électrodes et l'électrolyte).

### **I.5.1.2. Principe et fonctionnement**

Un condensateur permet de transformer le courant alternatif en courant continu. Un condensateur a pour but d'emmagasiner une petite quantité d'électricité et de la restituer au moment venu [119, 120].

Le supercondensateur quant à lui permet de stocker une quantité d'énergie plus grande [121]. Le principe de base des supercondensateurs repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique. Le stockage d'énergie s'effectue par distribution des ions d'électrolyte au voisinage de la surface de chaque électrode sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces une charge d'espace appelée double couche électrique d'épaisseur limitée à quelques nanomètres et dans laquelle règne un champ magnétique relativement intense [122].

Les supercondensateurs sont largement utilisés dans le domaine de l'électronique de puissance grâce à leur faible coût. Ils favorisent le stockage de l'énergie en récupérant l'énergie de freinage dans le domaine du transport ferroviaire urbain [121]. Pour obtenir de bons supercondensateurs, certains auteurs utilisent les nanomatériaux.

### **I.5.1.3. Domaine d'application**

Les supercondensateurs sont utilisés comme source d'énergie pour les demandes de fortes puissances pendant quelques secondes jusqu'à quelques dizaines de secondes. Ils peuvent supporter un nombre de cycles de charge/décharge environ 1 000 fois plus élevé que les batteries. De plus, ils peuvent fournir ou absorber un courant très élevé, ce qui est très important pour la récupération de l'énergie lors du freinage par exemple. Pour une application donnée, le choix d'un système de stockage pourra être basé sur la vitesse avec laquelle il permet de stocker ou de délivrer de l'énergie c'est-à-dire sa puissance [123]. Un stockage lent pourra être assuré par une batterie tandis qu'un stockage très rapide pourra être assuré par un supercondensateur. Parmi les différents types de dispositifs de stockage, les supercondensateurs représentent un bon compromis entre condensateurs et batteries, développant ainsi des densités d'énergie et de puissance intermédiaire comblant le déficit d'énergies des condensateurs et celui de puissance d'énergie [36].

Les supercondensateurs en raison de leur densité de puissance élevée, constituent des dispositifs de stockage d'énergie émergents les plus prometteurs. Ces dispositifs de stockage

d'énergie jouent un rôle essentiel pour le développement de l'électronique portable en raison de leur capacité élevée, de leur longue durée de vie, de leur faible coût et de leur fabrication facile [124]. Les nanomatériaux à base de graphène, des nanotubes de carbone et de matériaux inorganiques ont été largement explorés comme matériau d'électrode pour offrir un énorme potentiel dans ce domaine [125], ceci à cause de leur grande surface, de leurs bonnes propriétés mécaniques et électriques et de leur excellente stabilité électrochimique [124]. Récemment, du carbone poreux composé de nanoparticules de métal et d'oxyde métallique comme matériaux d'électrode a été développé pour les supercondensateurs hautes performances. Les perspectives et les défis dans la conception, la préparation et l'optimisation de la structure des matériaux d'électrodes à base de métaux et d'oxydes métalliques pour améliorer les performances de stockage d'énergie pour les supercondensateurs ont été discutées [126]. Ces supercondensateurs à base des nanomatériaux ont une grande variété d'applications potentielles, notamment en électronique et dans les véhicules électriques hybrides [127]. Ils sont utilisés comme carburants solides à cause de leur chaleur de combustion élevée. Ils réagissent facilement en milieu air humide/eau en générant de l'hydrogène et de la chaleur [41, 42]. Un matériau qui génère de l'hydrogène et la chaleur a une haute performance de rétention d'énergie.

## **I.5.2. Piles à combustibles**

### **I.5.2.1. Définition**

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui transforme directement l'énergie chimique en énergie électrique en utilisant l'hydrogène comme combustible [128]. Les piles à combustible produisent une tension continue à leurs bornes en utilisant un procédé électrochimique. Entre le combustible (généralement l'hydrogène) et le comburant (l'oxygène de l'air), se produit la réaction électrochimique qui entraîne une production d'énergie électrique et de chaleur. La première tentative de réalisation d'une pile à combustible haute température ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) mettant en œuvre un électrolyte solide a été faite par Baur et Preiss au début des années 30. Mais c'est grâce à l'exploitation des propriétés de conduction anionique de la zircone stabilisée dans les années 60 que la pile à combustible a fait l'objet d'études approfondies [129].

### **I.5.2.2. Principe et fonctionnement**

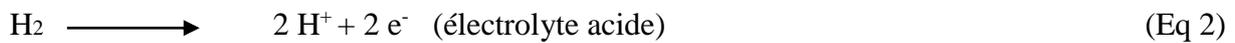
Toutes les piles à combustible sont basées sur une conception centrale utilisant deux électrodes séparées par un électrolyte solide ou liquide. Les piles à combustible convertissent directement l'énergie du combustible riche en hydrogène en énergie électrique [123]. La pile à combustible est le siège de deux demi-réactions d'oxydoréduction (variant selon le type de

pile). Elle permet de transformer l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation du dihydrogène en énergie électrique suivant l'équation (1) :

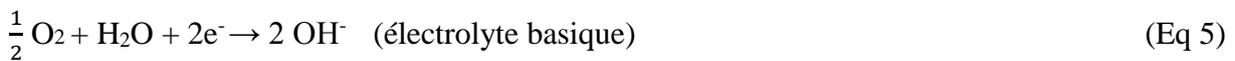


Les piles à combustible sont habituellement classées selon la nature de l'électrolyte [130-132] :

- les piles alcalines qui fonctionnent avec un électrolyte alcalin dans un domaine de température compris entre 70 et 100 °C ;
- les piles à combustible à carbonate fondu qui ont pour électrolyte des carbonates de lithium et de potassium fondus et fonctionnent à des températures supérieures à 600 °C ;
- les piles à l'acide phosphorique, dont l'électrolyte sous forme gélifiée, peuvent fonctionner entre 180°C et 210°C ;
- les piles à combustible à oxyde solide qui ont, le plus souvent, un électrolyte composé d'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  dopé à 8% d'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et fonctionnent à des températures comprises entre 700 et 1000 °C ;
- enfin, les piles hydrogène-oxygène où l'électrolyte peut être soit acide soit basique. Ils fonctionnent autour de 80 °C et plus généralement à une température inférieure à 200 °C. Il se produit l'oxydation du dihydrogène à l'anode selon les équations 2 ou 3 qu'on soit respectivement en milieu acide ou basique :



L'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons qui passent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode. À la cathode, on assiste à la réduction cathodique de l'oxygène selon les équations (4 et 5) :



Le bilan de toutes ces réactions est résumé à l'équation (1) :



Cette réaction est exothermique. À 25°C, l'enthalpie libre de la réaction est de (-237) ou (-229) kJ/mol selon que l'eau formée soit liquide ou gazeuse respectivement [128, 130].

### **I.5.2.3. Avantages et inconvénients des piles à combustibles**

Les piles à combustible présentent de nombreux avantages par rapport aux sources d'énergie classiques telles que les moteurs à combustion interne ou les batteries. Les piles à

combustible peuvent réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre causées par la combustion des combustibles fossiles. Si l'hydrogène est obtenu par l'électrolyse ou par la valorisation des résidus, il entraîne une réduction de 100% des émissions de gaz à effet de serre par rapport au moteur à essence à combustion interne [130]. Les piles à combustible n'ont pas besoin de combustibles conventionnels tels que le pétrole ou le gaz et peuvent donc réduire la dépendance économique vis-à-vis des pays exportateurs de pétrole, créant ainsi une plus grande sécurité énergétique pour les pays importateurs. La maintenance des piles à combustible est simple, car il y a peu de pièces mobiles dans le système. Elles ont un rendement plus élevé que les moteurs diesel ou à gaz (jusqu'à 60%). La plupart des piles à combustible fonctionnent silencieusement par rapport aux moteurs à combustion interne. Elles sont donc bien adaptées à une utilisation dans des bâtiments tels que les hôpitaux [130]. Les piles à combustible à basse température en occurrence les piles hydrogène-oxygène ont une faible transmission de chaleur, ce qui les rend idéales pour les applications militaires [130]. Celles à température élevée produisent une énergie plus grande [130]. Le temps de fonctionnement est beaucoup plus long qu'avec les batteries, car une pile à combustible peut fonctionner indéfiniment, à condition qu'elle soit alimentée par une source d'hydrogène et une source d'oxygène. Le combustible est fourni en continu contrairement aux piles traditionnelles (pile au Zinc). On peut ainsi obtenir du courant de façon continue [130].

Bien que certaines caractéristiques des piles à combustible ne soient valables que pour certaines applications, la plupart des avantages présentés ci-dessus sont généraux.

Le principal inconvénient de ce type de piles est le coût d'investissement qui demeure encore élevée. L'intérêt des différentes entreprises et des gouvernements pour la technologie des piles à hydrogène s'explique alors par son large champ d'applications.

#### **I.5.2.4. Domaines d'application**

En raison de leur large applicabilité et de leurs multiples avantages, les piles à combustible peuvent relever des défis critiques dans trois marchés : le transport, l'alimentation portable et la puissance stationnaire [131] :

- les transports, les véhicules fonctionnant avec les piles à combustible sont très rapides ;
- L'alimentation portable, fournit une alimentation en continu sans interruption ;
- la puissance stationnaire, les piles à combustible sont utilisées pour un emplacement fixe pour l'alimentation principale, l'alimentation de secours ou pour la production combinée de chaleur et d'électricité.

D'où la nécessité de l'utilisation des piles à combustible.

Au terme de cette synthèse bibliographique il ressort que les chercheurs ont principalement utilisé les peaux d'oranges pour adsorber les colorants en solution aqueuse via quelques traitements [5, 133-135]. Cependant, l'électroanalyse des colorants en utilisant des peaux d'oranges modifiées a fait très peu l'objet de la littérature. Encore moins l'utilisation des nanoparticules d'oxydes de métaux synthétisées à base d'un déchet agricole pour l'électroanalyse des colorants, de même que son utilisation comme supercondensateur. Dans ce travail, est présenté pour la première fois l'utilisation des nanoparticules de fer et ou d'aluminium synthétisées à base des peaux d'oranges non seulement comme modifiants d'électrode à pâte de carbone mais aussi comme matériau de stockage d'énergie.

Le chapitre suivant présente le matériel, les réactifs et les méthodes utilisés aussi bien pour la synthèse des nanoparticules de fer et ou d'aluminium à base des peaux d'oranges, que pour les diverses caractérisations, et pour les applications électroanalytiques.

## CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES

## CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre présente les matériaux et réactifs utilisés, les modes opératoires pour la synthèse des nanocomposites et leur application en électrodétection et dans les supercondensateurs.

### II.1. Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs chimiques utilisés dans ce travail sont répertoriés dans le Tableau V.

**Tableau V** : Réactifs chimiques utilisés.

Noms	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)
Sodium sulfate	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Prolabo	100
Sodium carbonate	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Prolabo	> 99,5
Sodium chlorure	NaCl	Prolabo	> 99,5
Magnésium (II) sulfate	MgSO <sub>4</sub>	Prolabo	> 99,5
Cuivre (II) sulfate	CuSO <sub>4</sub>	Prolabo	> 99,5
Sodium dihydrogénophosphate	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Prolabo	> 99,5
Sodium éthanoate	NaCH <sub>3</sub> COO	Prolabo	> 99,5
Sodium hydroxyde	NaOH	Analar	98
Sodium monohydrogénophosphate	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Riedel-de-Haen	>99,5
Aluminium (III) sulfate	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Prolabo	> 99,5
Sel de Mohr	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Prolabo	> 99,5
Ruthénium (III) hexaamine chlorure	[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	Acros Organics	98
Potassium hexacyanato ferrate (III)	K <sub>3</sub> [Fe(CN)] <sub>6</sub>	Prolabo	98
Potassium hexacyanato ferrate (II) trihydraté	K <sub>2</sub> [Fe(CN)] <sub>6</sub> . 3H <sub>2</sub> O	Riedel-de Haen	98
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	Prolabo	> 99,5
Acide éthanoïque	CH <sub>3</sub> COOH	Prolabo	> 99,5
Acide chlorhydrique	HCl	Prolabo	36,6
Rouge Congo	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	Réactifs RAL	>99,5
Méthylorange	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	Réactifs RAL	>99,5
Rouge alizarin	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>7</sub> S	Réactifs RAL	>99,5
Huile de silicone 550	/	Rhodorsil	>99,5
Carbone de lorraine	/	Groupe Pechiney	>99,5

Tous ces réactifs ont été utilisés sans traitement préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau déionisée. Les pesées quant à elles ont été réalisées à l'aide d'une balance *Genius Sartorius* de précision 10<sup>-4</sup> g.

## II.2. Méthodes expérimentales

### II.2.1. Collecte et traitement de la poudre de peaux d'orange

#### II.2.1.1. Collecte de la poudre de peaux d'orange

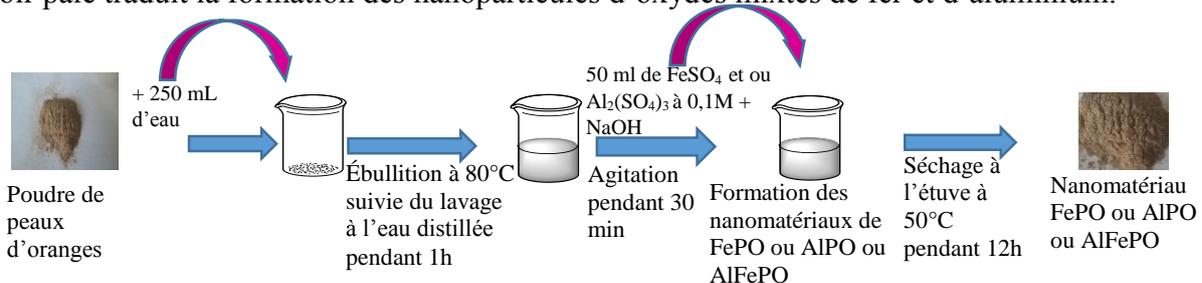
Les oranges (fruits) ont été collectées dans un marché de la place à Yaoundé. Elles ont été lavées puis pelées et les peaux ont été séchées à l'air libre puis écrasées. Une tamiseuse électrique de marque *FRITSCHE* possédant des tamis de différentes maille (diamètre compris entre 40 et 50  $\mu\text{m}$ ) a permis d'obtenir une fraction inférieure à 50  $\mu\text{m}$ , qui servira comme matériau d'électrode pour les manipulations électrochimiques.

#### II.2.1.2. Synthèse des nanomatériaux

La méthode consiste à faire bouillir 15 g de poudre de peaux d'orange précédemment récoltées dans 250 mL d'eau déionisée à 80°C pendant 1 h (pour le retrait des extractibles), puis laver dans l'eau distillée [14]. Le produit obtenu est filtré sous vide et la pâte est stockée à 4 °C [14].

La synthèse proprement dite du matériau se fait en ajoutant la pâte précédemment obtenue dans 50 mL d'une solution de sel de Mohr 0,1 M dans les proportions 2/4, ainsi que quelques gouttes d'une solution de sodium hydroxyde utilisé comme dispersant à température ambiante. Le mélange est constamment agité pendant 30 min. L'apparition d'un précipité de couleur noire indique la réduction du fer (II) en fer (0) traduisant ainsi la formation des nanoparticules d'oxyde de fer [14]. Le nanomatériau ainsi préparé a été recueilli par filtration sous vide. Le filtrat obtenu est par la suite séché à l'étuve à 50°C pendant 12 h. Pour la préparation du nanomatériau d'oxyde d'aluminium, l'aluminium (III) sulfate est utilisé à la place du sel de Mohr toujours dans les proportions 2/4. L'apparition d'un précipité jaune indique la réduction des ions  $\text{Al}^{3+}$  en métal montrant ainsi la présence des nanoparticules d'oxydes d'aluminium.

Dans le cas du nanomatériau d'oxydes mixtes de fer et d'aluminium, le sel de Mohr et l'aluminium (III) sulfate sont ajoutés simultanément. Dans ce cas, l'apparition d'un précipité noir pâle traduit la formation des nanoparticules d'oxydes mixtes de fer et d'aluminium.



**Schéma 8 :** Représentation schématique du processus de synthèse des nanomatériaux.

Ces nanomatériaux d'oxyde de fer, d'oxyde d'aluminium et d'oxyde mixte de fer et d'aluminium ont été nommés respectivement FePO, AlPO et AlFePO. La poudre de peaux d'orange est quant à elle nommée PO.

## **II.2.2. Techniques de caractérisations physico-chimiques des nanomatériaux**

### **II.2.2.1. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière et utilisée pour l'étude morphologique et l'analyse chimique des échantillons [28]. Le microscope est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Lorsqu'un faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, une partie des électrons est réémise sous forme de rayonnement et de particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface du matériau. La MEB permet d'obtenir des agrandissements de  $2 \cdot 10^6$  et des résolutions de l'ordre de 3 à 10 nm [136]. Les morphologies des matériaux ont été examinées à l'aide d'un instrument JEOL-IT 300 SEM. Le faisceau d'électrons est produit par une tension d'accélération de 1 kV et le courant d'émission est de 20  $\mu$ A.

### **II.2.2.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent afin de déterminer les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon à analyser. Le principe repose sur l'irradiation d'un échantillon par un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 1 et 50  $\mu$ m. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. Selon les deux modes de vibrations [28, 115], il existe :

- les vibrations d'élongation (*stretching*), dites vibration de valences : Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans les domaines d'énergies élevées [28, 115].
- Les vibrations de déformation (*bending*) qui correspondent à une modification de l'angle de liaison.

Dans ce travail, cette technique a été utilisée afin d'identifier les fonctions présentes dans les différents matériaux. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Alpha-P dans le domaine compris entre  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  en mode de transmission avec

une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Dans la pratique, quelques milligrammes de matériau brut ou traité sont déposés sur la surface de mesure. Après avoir recouvert l'échantillon grâce à un dispositif intégré à l'appareil, l'enregistrement du spectre est réalisé. Le spectre obtenu correspond à une moyenne de 40 balayages enregistrés les uns à la suite des autres.

### II.2.2.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'apprécier l'évolution de la masse d'un échantillon avec la variation contrôlée de la température. Son utilisation idéale permet d'évaluer le contenu volatile, la stabilité thermique, et les caractéristiques de dégradation du matériau à analyser [136]. Les thermogrammes d'ATG ont été enregistrés sur un appareil de marque TG (SETARAM KEP Technologies SETSYS Evolution) dans une plage de température de 37 à 1000 °C. Les analyses ont été faites sous atmosphère d'azote, la température étant programmée à une vitesse de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### II.2.2.4. Point de charge nulle

Le point de charge nulle d'un matériau représente le pH de la solution dans laquelle il se trouve et pour lequel la charge globale du matériau est nulle. Ce pH est noté  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ . Selon la valeur du pH de la solution trois cas de figures peuvent se présenter :

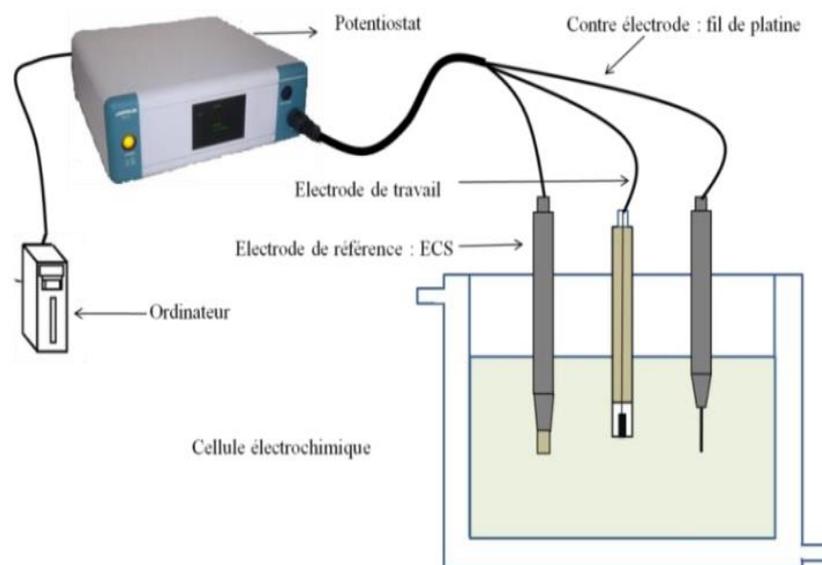
- $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$  ; le matériau porte une charge globale positive ;
- $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCN}}$  ; le matériau porte une charge globale nulle ;
- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$  ; le matériau porte une charge globale négative.

Dans le cadre de ce travail, les points de charge nulle de la poudre de peaux d'orange, et des nanomatériaux (FePO, AlPO, AlFePO) ont été réalisés suivant un protocole décrit par Kenne et al. [137]. En pratique, dans des flacons d'une contenance de 100 mL, après ajustement du pH entre 2 et 11 à l'aide des solutions de NaOH et de HCl de concentration 0,1 mol/L, on introduit 50 mL de solution de NaCl 0,1 mol/L. Ces pH initiaux sont notés  $\text{pH}_i$ . Après avoir introduit 0,1g de matériau dans chacun des flacons, ces derniers sont agités en continu pendant 48h. Pendant cette période, les flacons sont agités de façon intermittente afin de s'assurer de la diffusion des protons au sein du matériau. Une fois les 48h écoulées, les pH des surnageants (notés  $\text{pH}_f$ ) sont mesurés. Le PCN correspond à l'intersection de la courbe  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$  avec l'axe des abscisses, avec  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ .

## II.2.3. Méthodes électrochimiques d'analyses

### II.2.3.1. Dispositif électrochimique

Les techniques électrochimiques ont permis non seulement d'évaluer les effets des différentes synthèses sur les propriétés de surface de la poudre de peaux d'orange (perméabilité et sélectivité du matériau), mais aussi et surtout d'exploiter les capteurs à base des nanoparticules d'oxydes de fer et ou d'aluminium synthétisées sur la matrice polymère peaux d'orange pour la détection des colorants en milieu aqueux. Pour cette analyse, nous avons utilisé un potentiostat  $\mu$ -autolab muni d'un logiciel GPES, piloté par un ordinateur et relié à une cellule électrochimique classique à trois électrodes (schéma 9) [28, 138, 139] :

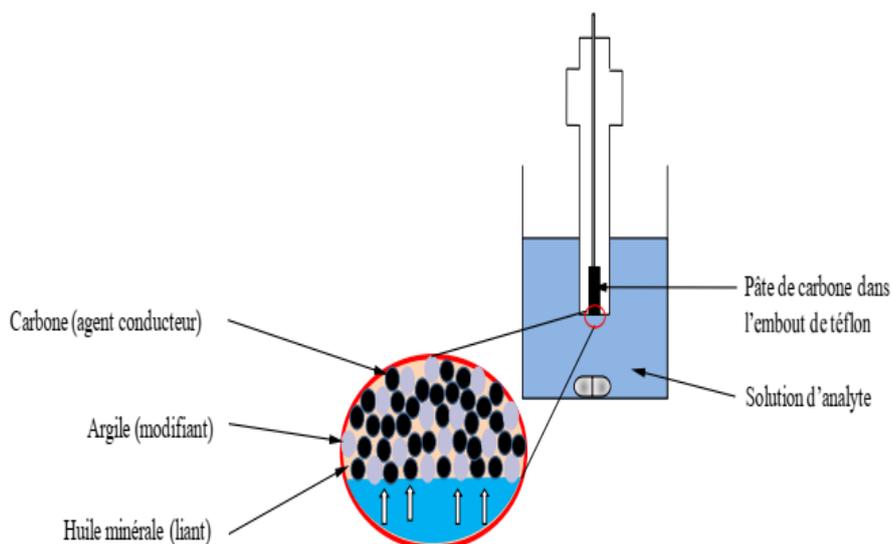


**Schéma 9** : Dispositif utilisé pour les analyses électrochimiques [28].

- L'électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé en KCl) permet de mesurer la variation de potentiel de l'électrode de travail ;
- La contre électrode en platine permet d'assurer la circulation du courant électrique entre l'électrode de référence et celle de travail ;
- L'électrode de travail constitue l'organe sensoriel du dispositif. L'électrode de travail utilisée est l'électrode à pâte de carbone.

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont des électrodes fabriquées à partir d'un mélange de plusieurs constituants. Décrite pour la première fois par Adams en 1958, l'électrode à pâte de carbone est formée d'une cavité remplie d'un mélange constitué de poudre de carbone (conducteur) et de liant. Le liant peut être soit un électrolyte, soit une huile. Dans le premier cas la totalité de la pâte peut participer au processus électrochimique alors que dans le second cas,

seule une couche de faible épaisseur à la surface de la pâte est active [137]. L'intérêt principal de ce type d'électrode est que l'on peut incorporer dans la pâte un additif à l'instar des minéraux (voir Schéma 10) afin d'améliorer l'efficacité de la détection d'une espèce [28, 138, 139].



**Schéma 10 :** Électrode à pâte de carbone modifiée [28].

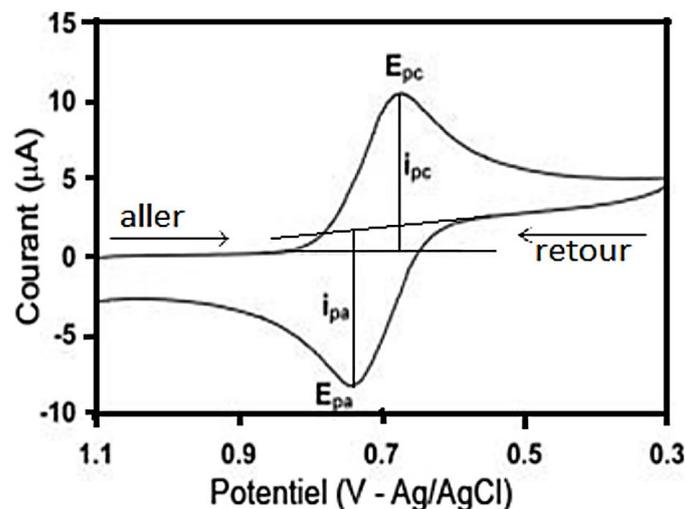
Pour la préparation de l'électrode à pâte de carbone, l'embout en téflon de l'électrode à pâte de carbone est au préalable bien nettoyé en vue d'éviter toute contamination. La pâte est préparée en mélangeant intimement dans une coupelle, du carbone graphite, de l'huile de silicone (huile minérale) et de la poudre de peaux d'orange (brute ou modifiée) dans des proportions bien définies. Pour la préparation des EPC modifiées, le pourcentage massique de l'huile de silicone est fixé à 30 % tandis que ceux du carbone graphite et de la poudre varient (leur somme restant toutefois toujours égale à 70 %) [28, 138]. La pâte ainsi obtenue est par la suite introduite dans un embout en téflon de diamètre interne 6 mm, muni d'un piston conducteur (qui assure le transfert électrique entre la pâte et le potentiostat). La pâte est tassée à l'aide du piston pour être compacte, et la surface de l'électrode obtenue est polie sur du papier blanc (propre et sans encre) de façon à la rendre homogène et bien plane. En cas de nécessité, cette surface peut être renouvelée. Ce type d'électrode a servi à la caractérisation électrochimique des matériaux bruts et modifiés ainsi qu'à l'électroanalyse des colorants [28, 138, 140].

## II.2.3.2. Analyses électrochimiques

### II.2.3.2.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (VC) est l'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse des solutions et des composés électroactifs. Les balayages aller et retour constituent le premier cycle, et le processus peut être répété. On parle alors de balayage multicyclique [141].

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel par rapport à l'électrode de référence variant linéairement avec le temps et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant à l'électrode de travail. Le balayage de potentiel est effectué en aller et retour entre deux valeurs extrêmes. Ces valeurs extrêmes de potentiels sont fixées de façon à pouvoir observer le comportement électrochimique de l'espèce à analyser. Si la solution électrolytique contient une espèce réductrice Ré<sub>d</sub>, son oxydation en l'espèce oxydante Ox est observée au cours du balayage aller. Le système étant stationnaire (milieu non agité), Ox s'accumule au voisinage de l'électrode. Au balayage retour Ox se réduit pour former Ré<sub>d</sub> (Schéma 11). Il est caractérisé par un pic anodique et un pic cathodique dont les intensités ( $I_{pa}$  et  $I_{pc}$ ) et les potentiels de pics ( $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ ) sont les caractéristiques principales. Le voltammogramme qui en résulte comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode [28, 115, 140, 141]. L'analyse classique de ces courbes permet de déterminer certaines caractéristiques du système étudié, comme le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique ou le processus de transport contrôlant cette réaction [115].



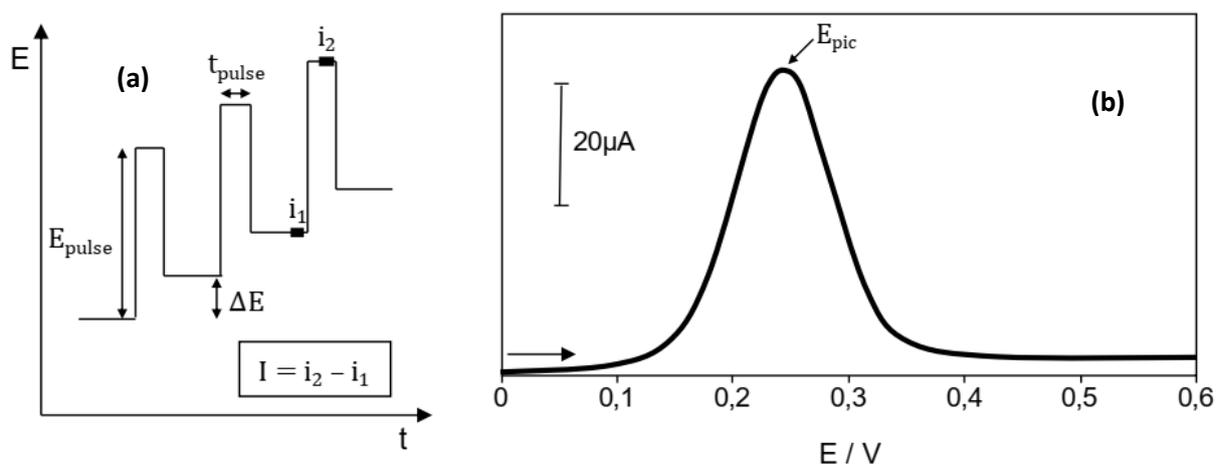
**Schéma 11** : Exemple de courbe courant potentiel obtenue en VC [24, 115, 140].

La voltammétrie cyclique est généralement la première technique utilisée pour l'étude d'un nouveau matériau d'électrode. Elle permet en effet d'accéder à des nombreuses informations : la perméabilité du matériau, la sélectivité du matériau d'électrode en fonction de certaines propriétés des composés analysés, le nombre de système redox mis en jeu, les potentiels correspondants aux différents systèmes mis en jeu, la rapidité et la réversibilité du système etc [140].

Cette méthode a permis la caractérisation électrochimique des poudres de peaux d'oranges ainsi que la comparaison du comportement électrochimique des différents matériaux d'électrodes. Expérimentalement, une série de voltammogrammes a été enregistrée sur une électrode à pâte de carbone simple ou modifiée plongeant dans des solutions électrolytiques (tampon acétate, tampon phosphate et potassium monohydrogène phosphate) toutes à 0,1 mol/L.

#### II.2.3.2.2. Voltammétrie impulsionnelle différentielle (VID)

La voltampérométrie différentielle à impulsions constantes surimposées consiste à effectuer une voltammétrie à balayage linéaire et à ajouter une impulsion de potentiel à la fin de chaque palier de potentiel. L'amplitude de l'impulsion  $E$  est en général grande (de l'ordre de 10 à 50 mV) devant l'incrément de potentiel  $\Delta E$  et sa durée est courte (de l'ordre de 20 à 100 ms) devant la durée du palier de potentiel. Le courant est mesuré juste avant et juste à la fin de chaque impulsion. C'est la différence entre ces deux courants qui est ensuite reportée sur la courbe intensité-potential d'où le nom de voltampérométrie différentielle [142]. Le Schéma 12 présente la séquence de potentiel utilisée ainsi que l'allure d'une courbe courant-potential.



**Schéma 12** : Séquence de balayage de potentiel utilisée en VID (a) et exemple de courbe courant-potential obtenue (b) [115].

Le signal d'oxydation sur la courbe courant-potentiel prend ici la forme d'une courbe gaussienne. Le potentiel de pic  $E_{pc}$  est proche de  $E_{1/2}$  et son intensité est proportionnelle à la concentration en solution [142]. Cette technique a pour avantage de supprimer une partie du courant résiduel ce qui permet d'augmenter l'intensité du courant et donc la sensibilité [142]. Les techniques impulsives (pulsation normale, pulsation différentielle et voltammétrie à tension carrée) permettent donc de réaliser la détection de faibles concentrations d'espèces en solution. Dans la pratique pour cette étude, des solutions aqueuses de tampon acétate  $10^{-1}$  mol/L, de sodium monohydrogène phosphate  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> et de sodium dihydrogène phosphate de  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> à pH ajusté et non ajusté ont été utilisées comme solutions électrolytiques. L'étude de l'influence de la solution électrolytique a justifié le choix de ces électrolytes. Les manipulations ont été faites en une seule étape : accumulation et détection dans le même milieu car cette méthode a présenté des signaux mieux définis.

Les pH des solutions ont été ajustés à l'aide de solutions molaires d'acide chlorhydrique et de sodium hydroxyde ainsi que de leurs solutions diluées ; le contrôle a été effectué à l'aide d'un pH-mètre HANNA HI 99131.

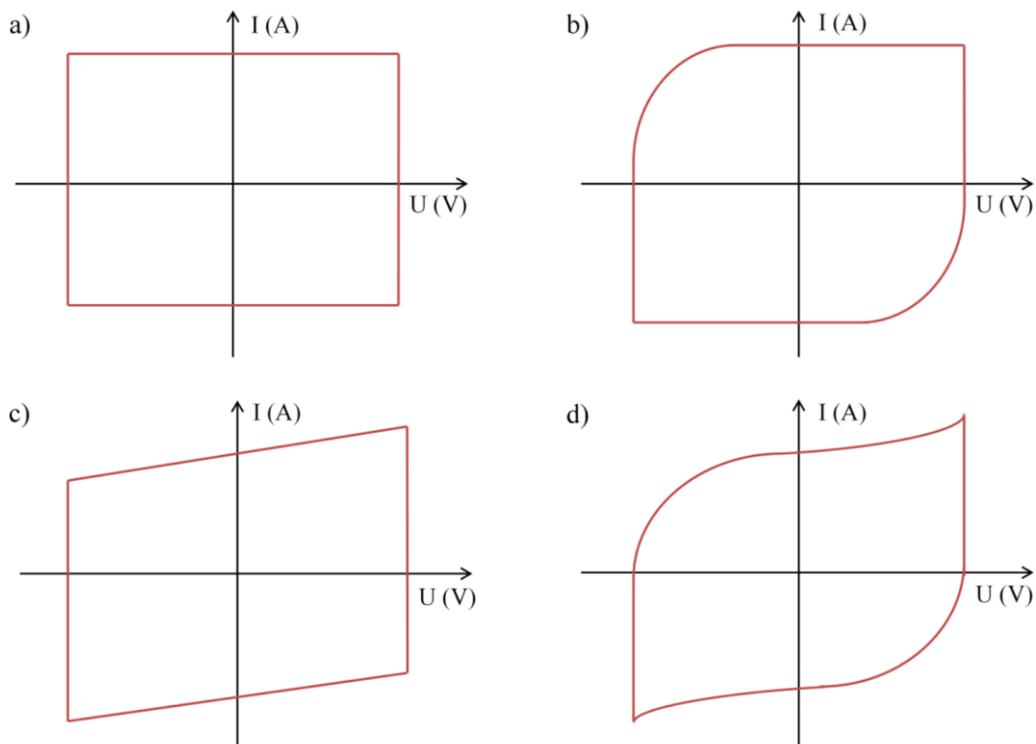
Pour les analyses électrochimiques, l'accumulation et la détection ont été réalisées dans le même milieu en plongeant l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de tampon acétate 0,1 mol/L pour l'électroanalyse du méthylorange, d'acide phosphorique 0,1 mol/L pour le rouge Alizarin et de tampon phosphate 0,1 mol/L pour le rouge Congo.

#### **II.2.4. Méthodes d'évaluation de la capacité spécifique des matériaux synthétisés**

La voltammétrie cyclique est aussi une technique très utile pour étudier les supercondensateurs. Elle permet en effet de déterminer le caractère capacitif, pseudo-capacitif ou faradique du matériau utilisé pour l'élaboration des électrodes, et aussi de contrôler la stabilité en potentiel d'un supercondensateur en fonction de la nature de ses composants [143]. Ce paramètre va être facilement visible sur le cycle voltammétrique. Les réactions faradiques et l'instabilité au regard de la fenêtre de potentiel se distinguent par des pics de forte intensité. Cette technique est également utilisée pour mesurer la capacité aux électrodes et donc de la matière active du supercondensateur [143]. Le principe de cette technique consiste à balayer en potentiel, à partir d'une valeur initiale ( $U_0$ ), à une vitesse constante  $v$  (mV/s), et de mesurer la réponse en courant  $I$  (mA). Le potentiel  $U$  (V), qui varie linéairement avec le temps  $t$  (s), est donné par l'équation :

$$U = U_0 + vt \quad (\text{Eq 9})$$

La voltammétrie cyclique dans le cadre de cette étude consiste à inverser le sens du balayage à un potentiel déterminé pour observer la réponse en retour, ce qui donne des informations sur la réversibilité du système. Les valeurs du potentiel (initiale et inversée) sont choisies dans la gamme de stabilité du système, c'est-à-dire où aucune réaction de décomposition de l'électrolyte ou de l'électrode ne se produit. Le voltammogramme d'un supercondensateur idéal est parfaitement rectangulaire (Schéma 13.a). Il n'y a aucune résistance dans ce cas. En réalité, il existe toujours une résistance soit en série (Schéma 13.b) soit en parallèle (Schéma 13.c) qui apparaît dans le voltammogramme avec des écarts à la forme rectangulaire idéale. On observe très souvent des pics d'oxydation ou de réduction sur le voltammogramme des supercondensateurs réels (Schéma 13.d). Ces pics sont expliqués par la présence de réactions faradiques parasites durant le cyclage potentiodynamique [143].



**Schéma 13** : Voltammogramme a) d'un condensateur diélectrique, b) d'un condensateur et d'une résistance montée en série, c) ou en parallèle, d) d'un supercondensateur réel [143].

Lorsqu'un potentiel est appliqué sur une électrode de surface  $S$  ( $\text{cm}^2$ ), le système répond en produisant un courant  $I$  (mA) pendant un temps  $t$  (s) où le potentiel varie linéairement avec le temps d'une valeur  $\Delta U$  (V).

Dans la pratique, les matériaux d'électrodes ont été plongés dans les différentes solutions électrolytiques à savoir NaCl 0,1 mol/L et 0,5 mol/L ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,5 mol/L ;  $\text{NaNO}_3$  0,5 M et

NaNO<sub>3</sub> 0,5 M + tampon phosphate 0,1mol/L. Après avoir introduit l'électrode de travail dans la solution électrolytique contenant au préalable l'électrode de référence (Ag/AgCl) et la contre électrode (platine), les voltammogrammes cycliques ont été enregistrés. La capacité spécifique est évaluée à partir des courbes de voltammétrie cyclique suivant l'équation 10 :

$$C_s = \frac{\int i dV}{2\nu\Delta Vm} \quad (\text{Eq 10})$$

où  $C_s$  (F. g<sup>-1</sup>) est la capacité spécifique,  $i$  (A) est le courant de réponse,  $V$  (V) est le potentiel,  $\nu$  (V. s<sup>-1</sup>) est la vitesse de balayage potentielle, et  $m$  (g) est la masse du matériau PO et des nanomatériaux (FePO, AlPO, AlFePO) dans l'électrode.

Après la présentation des méthodes expérimentales et du matériel utilisés tout au long de ce travail, le chapitre suivant traite des principaux résultats obtenus et des discussions y afférentes.

## CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

## CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Cette partie présente et discute dans un premier temps les résultats obtenus au cours de la caractérisation des différents matériaux puis, de l'élaboration des électrodes à pâte de carbone modifiées par les nanoparticules d'oxydes de fer et/ou d'aluminium et enfin de leur application à la détection du méthylorange, du rouge alizarin et du rouge Congo. L'application des matériaux d'électrodes dans le domaine des supercondensateurs clôture ce chapitre.

### III.1. Caractérisations des nanoparticules d'oxydes de métaux synthétisés

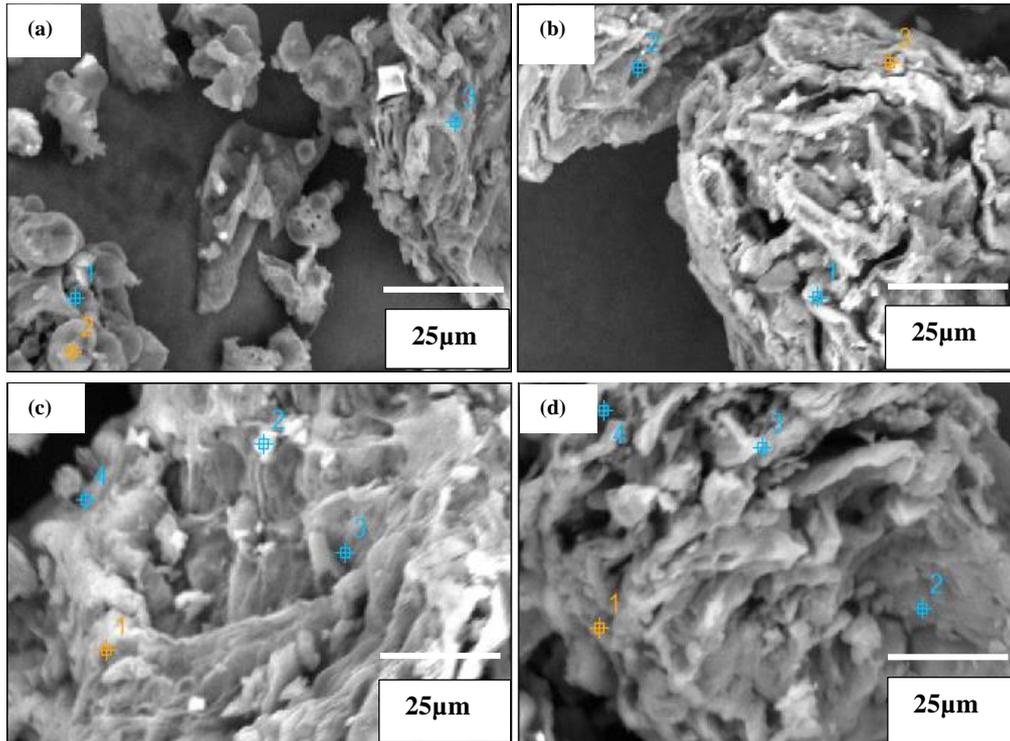
Une caractérisation physico-chimique est nécessaire afin de connaître les propriétés des nanomatériaux étudiés dans ce travail et d'élucider les mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbat. Les différents matériaux ont subi une caractérisation par microscopie électronique à balayage, spectroscopie IRTF, et analyse thermique gravimétrique. Une détermination de leur point de charge nulle a également été effectuée, suivie d'une caractérisation électrochimique.

#### III.1.1. Caractérisations physico-chimiques

##### III.1.1.1. Micrographies

En vue d'étudier la morphologie des différentes poudres et de confirmer par la suite l'effectivité de la synthèse, l'analyse microscopique a été effectuée. La figure 1 présente les micrographies des différents matériaux.

La figure 1.a montre des particules qui ne sont pas uniformément réparties. Ce qui n'est pas le cas avec les nanomatériaux modifiés où les particules ont une forme homogène. Ce résultat permet de confirmer la présence de nanoparticules à la surface des différents nanomatériaux [45]. L'agglomération est plus marquée sur le nanomatériau d'oxyde d'aluminium, ce qui est en accord avec la littérature [144]. Les nanoparticules d'oxydes d'aluminium ont en général ce modèle de distribution caractéristiques des modifications de l'aluminium [144]. En effet, les oxydes d'aluminium s'agglomèrent rapidement et forment des amas plus importants au cours de la synthèse. Comparé au nanomatériau d'oxyde d'aluminium, le nanomatériau d'oxyde mixte de fer et d'aluminium présente des creux un peu plus espacés avec une distribution de pores homogène qui est en accord avec les travaux de Wang et al., en 2011 [145]. La formation des nanoparticules pourrait être due à la stabilisation des oxydes de fer et d'aluminium à la surface de la cellulose des peaux d'oranges qui contient des groupes OH accessibles [53].

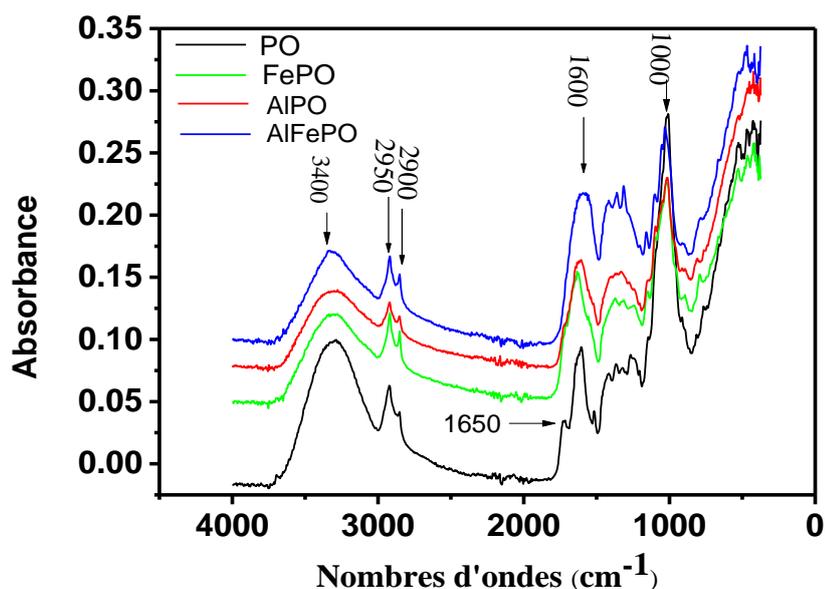


**Figure 1:** Micrographies des différentes poudres : (a) peaux brutes d'orange, (b) nanoparticules d'oxyde de fer, (c) nanoparticules d'oxyde d'aluminium, (d) nanoparticules d'oxyde mixte de fer et d'aluminium.

Ces résultats permettent donc de conclure que la synthèse a été effectuée avec succès. La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) a ensuite été réalisée afin de confirmer ces observations.

### III.1.1.2. Spectre infrarouge

La caractérisation par spectroscopie IR a été réalisée afin d'identifier les groupements fonctionnels présents à la surface du matériau brut et des nanomatériaux synthétisés. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 2.



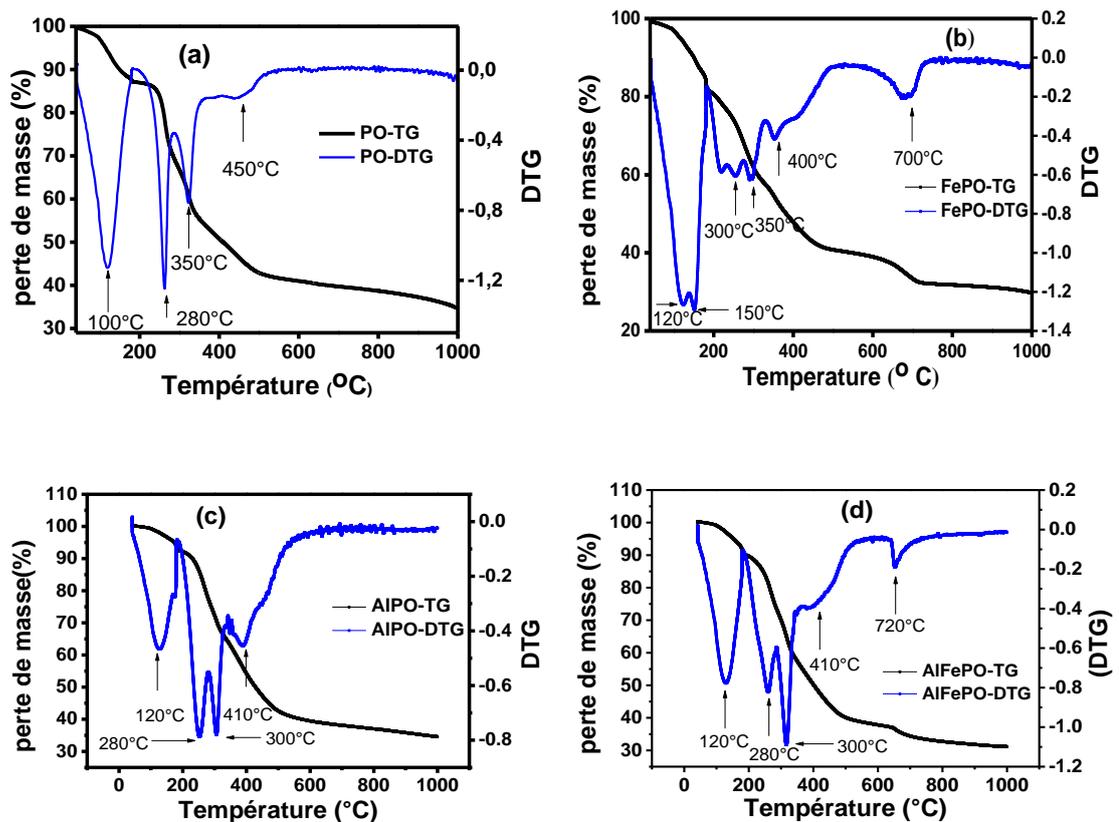
**Figure 2 :** Spectre IR des différents matériaux (PO, FePO, AlPO, AlFePO).

Le spectre IR du matériau brut présente plusieurs bandes d'absorption. La bande centrée à  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondrait à la vibration d'élongation de la liaison O-H des groupements alcools et phénols de la cellulose, des pectines, des hémicelluloses et des lignines [87, 146]. Les bandes à  $2950\text{ cm}^{-1}$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C-H des groupements méthyl et méthoxy [146]. Les bandes de vibration autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  peuvent être dues à la liaison C=O des groupements carboxyles [87, 146]. La bande d'adsorption à  $1000\text{ cm}^{-1}$  peut être assignée à la vibration d'élongation de la liaison C-OH des groupements alcools et des acides carboxyliques [146]. Toutes ces bandes apparaissent également sur les spectres des autres matériaux (FePO, AlPO, AlFePO), excepté la bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît. Ce résultat traduirait la perte de la fraction cellulosique sur les matériaux synthétisés. À  $3400\text{ cm}^{-1}$  il est observé une diminution de l'intensité de la bande de vibration des nanomatériaux modifiés, traduisant une réaction de réduction des hémicelluloses et des celluloses au cours du traitement [87]. La disparition de la bande de vibration à  $1650\text{ cm}^{-1}$  pourrait traduire le fait que ces fonctions ont été éliminées au cours du traitement. La bande à  $584\text{ cm}^{-1}$  sur FePO traduit la formation de la liaison Fe-O [14]. Les bandes à  $546\text{ cm}^{-1}$  et  $424\text{ cm}^{-1}$  traduit la présence de la liaison Fe-O des oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [147]. La bande à  $570\text{ cm}^{-1}$  sur AlFePO et AlPO traduit la formation de la liaison Fe-Al-O et Al-O.

Tous ces résultats confirment que la synthèse a été effectuée avec succès. L'analyse de ces spectres montre clairement que les groupements fonctionnels du matériau brut ont subi des modifications chimiques.

### III.1.1.3. Courbes d'analyse thermo gravimétrique (ATG)

Cette étude a été réalisée afin d'apprécier la stabilité thermique des nanomatériaux synthétisés. Ceci passe par l'observation des pertes de masses de l'échantillon avec la variation de la température.



**Figure 3 :** Thermogrammes et courbes dérivées des matériaux (a) PO, (b) FePO, (c) AlPO et (d) AlFePO.

Sur le thermogramme de PO (figure 3.a), la perte de masse se fait en quatre étapes :

- la première d'environ 10% intervient à 100°C et correspond au départ des molécules d'eau absorbées [148].
- la deuxième perte de masse se produit à 280°C. Elle est de 13% et correspond à la décomposition de la cellulose.

- la troisième perte de masse se produit à 350°C. Elle est de 18% et correspond à la décomposition des hémicelluloses et de la fraction cellulosique résiduelle.
- la quatrième perte de masse d'environ 5% centrée autour de 450°C est due à la décomposition de la lignine [148].

Dans le cas de FePO (figure 3.b), une perte de masse d'environ 15% entre 120°C et 150°C est obtenue et est attribuée à l'élimination des molécules d'eau adsorbées aux surfaces interne et externe du nanomatériau FePO. La perte de masse de 10% centrée à 300°C est due à l'évaporation et à la décomposition des groupements époxy et carboxyles. La perte de masse d'environ 10% autour de 400°C est due à la décomposition de la lignine. Le pic observé autour de 700°C traduit l'exfoliation du matériau composite FePO durant le traitement [19].

Sur AlPO et AlFePO (figures 3.c et 3.d), les courbes ATG et DTG présentent plusieurs similitudes :

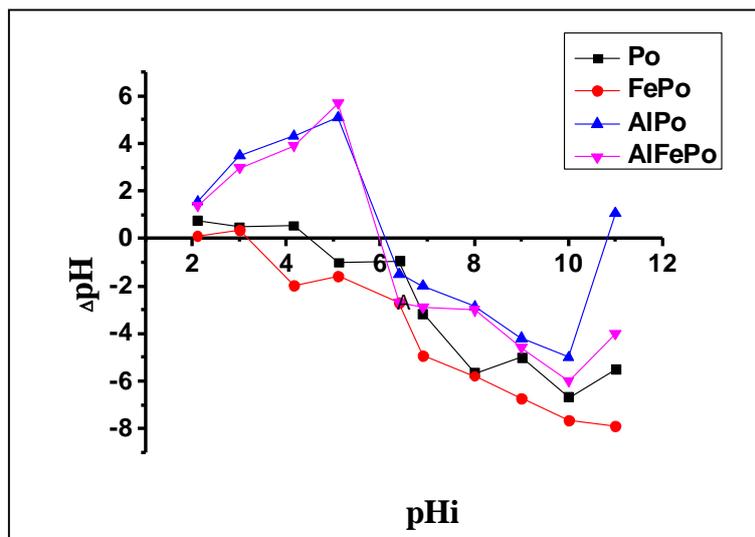
- Deux pertes de masses sont observées entre 30 et 290°C. La première perte de masse qui est de 10% a lieu à 120°C et est due à la libération de l'eau liée aux nanomatériaux AlPO et AlFePO et à l'évaporation de l'eau physisorbée à la surface de l'oxyde [149]. La deuxième perte de masse qui a lieu à 280°C est attribuée à la désorption de l'eau [150]. Cette perte est moins marquée sur AlFePO que sur AlPO.
- À cause de la grande activité de la cellulose et de la lignine dans la décomposition thermique, la 1<sup>ère</sup> décomposition des hémicelluloses commence dans la gamme allant de 220 à 500°C [151]. Le pic centré à 300°C est assimilable à un effet exothermique avec une perte de chaleur de 93,73 J/g due à l'eau décomposée et physisorbée et à la décomposition des groupements époxy et carboxyle pour les deux matériaux. Le pic à 410°C comparé au matériau PO apparaît avec un décalage et traduit la décomposition de la cellulose [151]. La réaction est exothermique avec une perte de chaleur de 368,97 J/g. La perte de masse est d'environ de 50% et est attribuée à la décomposition d'une large quantité de cellulose et de lignines [152]. Cette perte de masse est très élevée sur ces deux matériaux comparés au matériau PO due à l'effet du traitement.
- La faible perte de masse de 500 à 1000°C traduit la stabilité des nanomatériaux AlPO et AlFePO synthétisés [153].

Pour AlFePO uniquement (figure 3.d), le pic observé autour de 720°C est assimilable à un effet endothermique (171,307 J/g).

En plus de toutes ces caractérisations physicochimiques, il a été jugé opportun d'étudier les propriétés surfaciques de ces matériaux en vue de connaître le comportement de ces derniers en fonction du pH.

#### III.1.1.4. Point de charge nulle des différents matériaux

Le point de charge nulle (PCN) des différents matériaux a été déterminé et les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.



**Figure 4** : Point de charge nulle du matériau brut et des matériaux modifiés.

La valeur du PCN du matériau brut est de 4,5.

Pour des pH inférieurs au PCN, le matériau brut se comporte comme une base. Les protons migrent vers la surface du matériau et il se charge positivement ; cette charge positive devenant de plus en plus importante à mesure que l'acidité de la solution augmente.

Pour des pH supérieurs au PCN, les variations de pH sont négatives. Le matériau se comporte dans ce domaine comme un acide et libère les protons. Il porte alors une charge globale négative qui devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pH. Les faibles variations observées pour des pH basiques sont dues aux quantités négligeables de protons relargués par le biosorbant. D'après la littérature, le point de charge nulle du matériau peaux d'orange varie entre 4,2 et 4,5 [26, 30]. En utilisant la même méthode, Khormaei et al ont obtenu une valeur de 5,0 pour les peaux d'orange traitées à la soude [62].

La valeur du PCN de FePO est de 3,2. Elle varie peu comparé au matériau PO. Ces deux matériaux présentent donc des propriétés similaires. Par contre, avec AlPO et AlFePO une augmentation considérable des valeurs des PCN est observée (6,0 pour AlPO et 6,2 pour AlFePO). Ceci pourrait être dû à la présence de l'aluminium qui de par sa taille (très

volumineux) empêche l'oxydation des fonctions alcools primaires des hémicelluloses et des celluloses en acide carboxyliques. Les valeurs de PCN des nanomatériaux comportant l'aluminium sont d'ailleurs très proches. Les nanomatériaux AlPO et AlFePO ont des propriétés similaires au regard des résultats obtenus, ce qui apparaissait déjà sur l'ATG.

Les caractérisations physico-chimiques ont donné des informations sur la structure des différents nanomatériaux. Il est question par la suite de connaître la nature des charges surfaciques via les techniques électrochimiques.

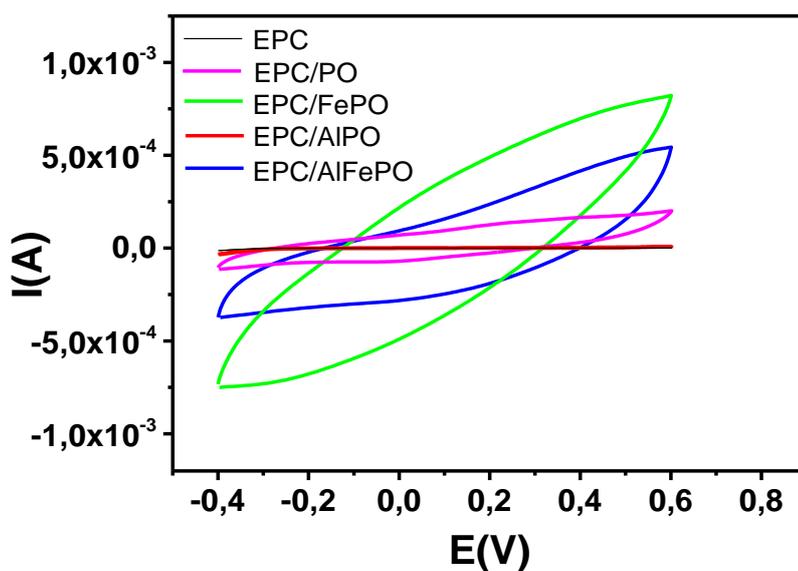
### **III.1.2. Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique**

La caractérisation d'une électrode permet de mettre en évidence sa porosité et/ou sa sélectivité vis-à-vis de la charge de l'analyte [140]. Le comportement électrochimique des électrodes à pâte de carbone simples ou modifiées par les différents matériaux synthétisés a été étudié en utilisant deux sondes électrochimiques : l'hexacyanato ferrate III ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) et le ruthénium III hexaamine ( $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ). La technique électrochimique utilisée est la voltammétrie cyclique car cette dernière a la particularité de faciliter l'étude du comportement électrochimique des nouveaux matériaux d'électrodes.

#### **III.1.2.1 Domaine d'électroactivité**

Les nanomatériaux synthétisés ont été utilisés pour l'élaboration des électrodes à pâte de carbone afin de mieux étudier leur capacité d'adsorption à la surface de l'électrode. Les différentes électrodes utilisées ont été nommées EPC pour l'électrode à pâte de carbone simple, EPC/PO, EPC/FePO, EPC/AlPO, EPC/AlFePO respectivement pour les électrodes à pâte de carbone modifiées par les peaux brutes d'orange, le nanomatériau d'oxyde de fer/peaux d'oranges, d'oxyde d'aluminium/peaux d'oranges et d'oxydes mixtes de fer et d'aluminium/peaux d'oranges.

Les domaines d'électroactivité de ces électrodes ont été enregistrés dans une solution de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> entre -0,4V et 0,6V. Les signaux obtenus sont présentés à la figure 5.

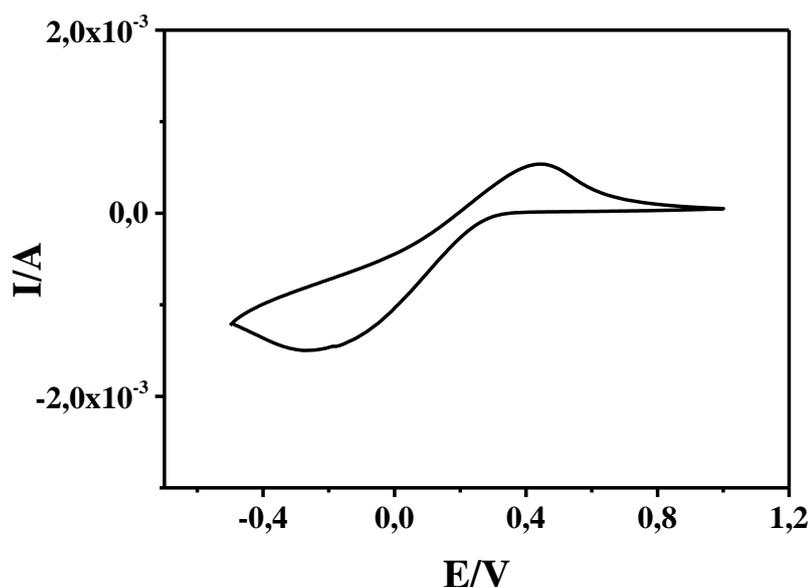


**Figure 5 :** Voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution de  $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  sur EPC, EPC/PO, EPC/FePO, EPC/AlPO et EPC/AlFePO à pH n.a (5,2), 50 mV.

À l'observation de cette figure, il ressort que les voltammogrammes enregistrés sur toutes les électrodes ne présentent aucun pic. Les domaines d'électroactivité obtenus avec les différentes électrodes sont très proches à cause de la présence des peaux d'oranges dans tous les matériaux d'électrodes.

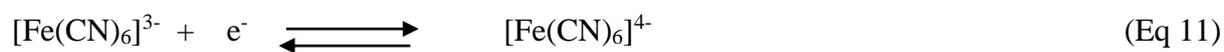
### III.1.2.2. Étude du comportement électrochimique des ions hexacyanato ferrate III

Le comportement électrochimique des matériaux a été étudié en utilisant la sonde anionique. La figure 6 présente le voltammogramme obtenu sur EPC dans une solution de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH non ajusté.



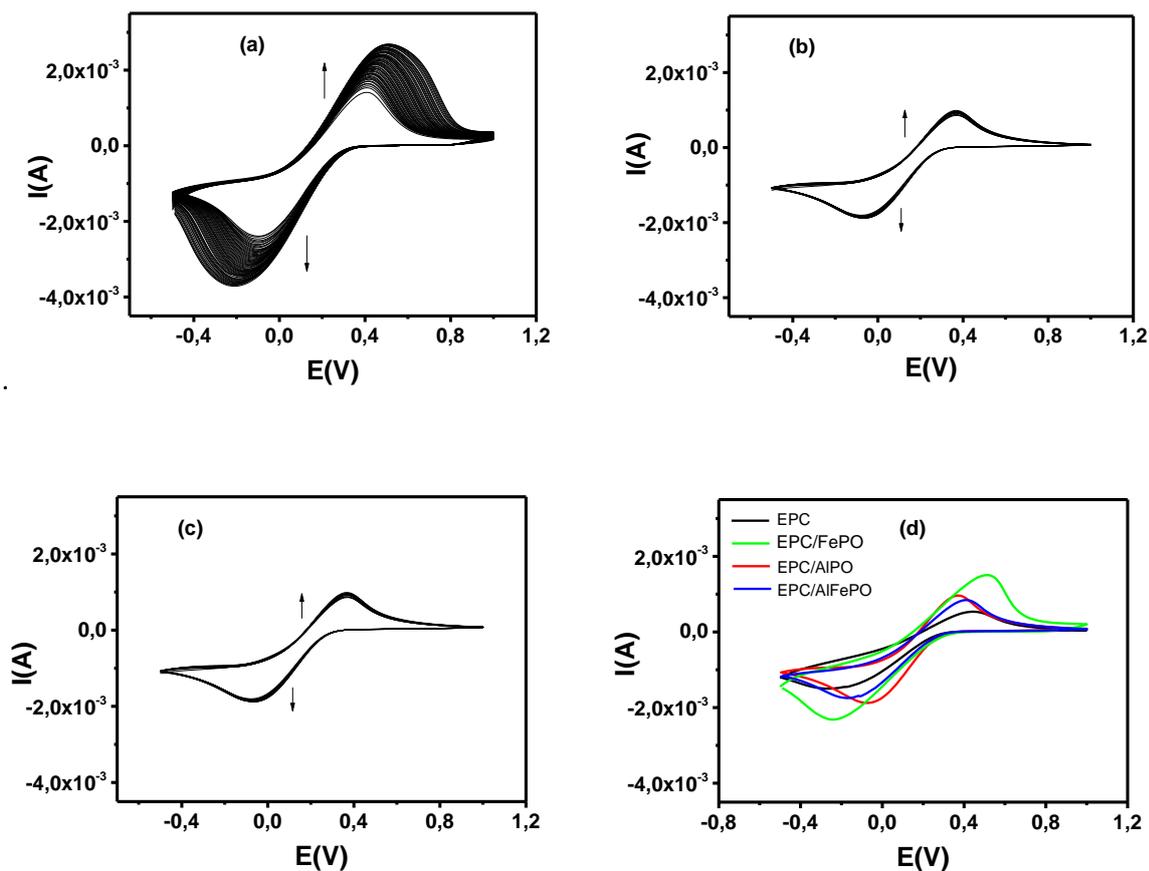
**Figure 6 :** Voltammogramme cyclique de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pH non ajusté (5,8) enregistrés sur EPC.

Le comportement électrochimique de l'ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  est connu. Il donne un système monoélectronique (équation 11) réversible et rapide. Il est utilisé en général pour la caractérisation des nouveaux matériaux d'électrodes [140].



Le signal obtenu ici est centré autour de 0,2V avec un rapport de courant de pic  $I_{pc}/I_{pa} = 1,21$ . La différence de potentiel entre ces deux pics est de l'ordre de 200 mV. Ces caractéristiques confirment qu'il s'agit d'un système lent.

Cette analyse a été reprise avec les électrodes modifiées. La figure 7 montre les voltammogrammes multicycliques obtenus après 80 balayages pour EPC/FePO, et 20 balayages pour EPC/AlPO et EPC/AlFePO ainsi qu'une superposition des signaux obtenus sur les différentes électrodes.



**Figure 7 :** Voltammogrammes multicycliques de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$  dans KCl 0,1 mol.L $^{-1}$  pH non ajusté (5,8) enregistrés sur (a) EPC/FePO, 80 balayages, (b) EPC/AIPO, 20 balayages, (c) EPC/AIFePO, 20 balayages, (d) Superposition des 15 ièmes balayages obtenus sur les différentes électrodes.

Le Tableau VI regroupe les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes voltammétriques précédentes.

**Tableau VI :** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de voltammétrie cyclique du système  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  sur les différentes électrodes.

Électrodes	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	$\Delta E_p$ (V)	I <sub>pa</sub> (10 $^{-3}$ A)	I <sub>pc</sub> (10 $^{-3}$ A)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>
EPC	0,40	-0,2	0,2	0,50	- 0,41	1,21
EPC/FePO	0,5	-0,2	0,3	1,32	- 1,06	1,24
EPC/AIPO	0,3	- 0,05	0,35	0,98	- 0,80	1,225
EPC/AIFePO	0,310	- 0,150	0,46	0,87	- 0,90	0,96

À l'observation de la figure 7.a (EPC/FePO), il ressort que dès le premier balayage, un pic d'oxydation et un pic de réduction caractéristiques du système  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  se forment. Au fur et à mesure qu'on effectue des balayages, une accumulation progressive des ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  à la surface de l'électrode EPC/FePO est observée. Cette accumulation, attribuée à la porosité du nanomatériau, est faible en raison d'une faible affinité entre les composés anioniques et les matériaux lignocellulosiques [28]. En effet, certaines fonctions hydroxyles des peaux d'orange sont déprotonées, provoquant des répulsions électrostatiques avec l'analyte ciblé. La différence de potentiel entre le courant de pic d'oxydation et de réduction est de 300 mV et le rapport des courants de pics est de 1,24. L'échange électronique est plutôt lent.

Les voltammogrammes obtenus sur EPC/AlPO quant à eux (figure 7.b) présentent également un système lent comme le montre le calcul des différences de potentiel (Tableau V). Contrairement à EPC/FePO, la saturation est rapidement atteinte. Néanmoins, l'augmentation observée traduirait une légère accumulation de l'analyte dans la pâte par interaction électrostatique entre le matériau et l'analyte.

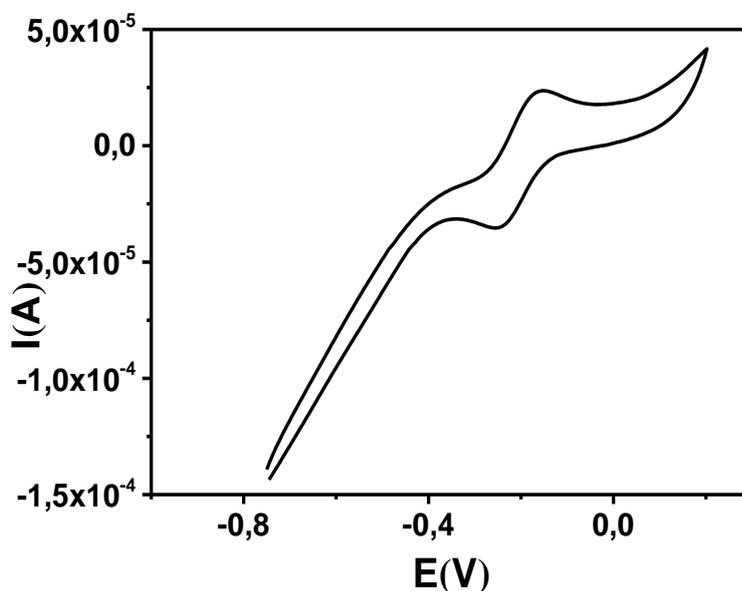
Sur EPC/AlFePO (figure 7.c), une légère accumulation accompagne l'augmentation du nombre de balayages. Comme pour les autres électrodes, le système électrochimique est lent dû également à la mauvaise conductibilité de l'électrode.

Afin de mieux apprécier la différence en termes de capacité d'accumulation à la surface de l'électrode, les signaux de voltammétrie cyclique obtenus à saturation sur EPC, EPC/FePO, EPC/AlPO ont été enregistrés et superposés à la figure 7.d. Il en ressort que le signal obtenu sur EPC/FePO est plus intense comparé à celui obtenu sur les autres électrodes. Le courant de pic d'oxydation obtenu sur EPC/FePO est 2,5 fois supérieur à celui obtenu sur EPC. Ceci serait dû à la bonne affinité entre FePO et l'analyte en solution d'accumulation. Avec EPC/AlPO et EPC/AlFePO, une affinité faible est observée et l'intensité du courant de pic obtenu est d'environ 2 fois supérieur à celui obtenu sur EPC. Cependant, il est mieux défini sur EPC/AlPO que sur EPC/AlFePO. Comparativement à l'électrode modifiée par le matériau FePO, celles modifiées par AlPO et AlFePO ont des intensités de courant de pic plus faibles. Ce résultat pourrait aussi s'expliquer par la taille des nanomatériaux AlPO et AlFePO qui est plus grande, réduisant ainsi le nombre de sites d'accumulation des ions à la surface de l'électrode.

Ces électrodes ont été utilisées par la suite pour étudier le comportement électrochimique de la sonde cationique.

### III.1.2.3. Étude du comportement électrochimique des ions $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

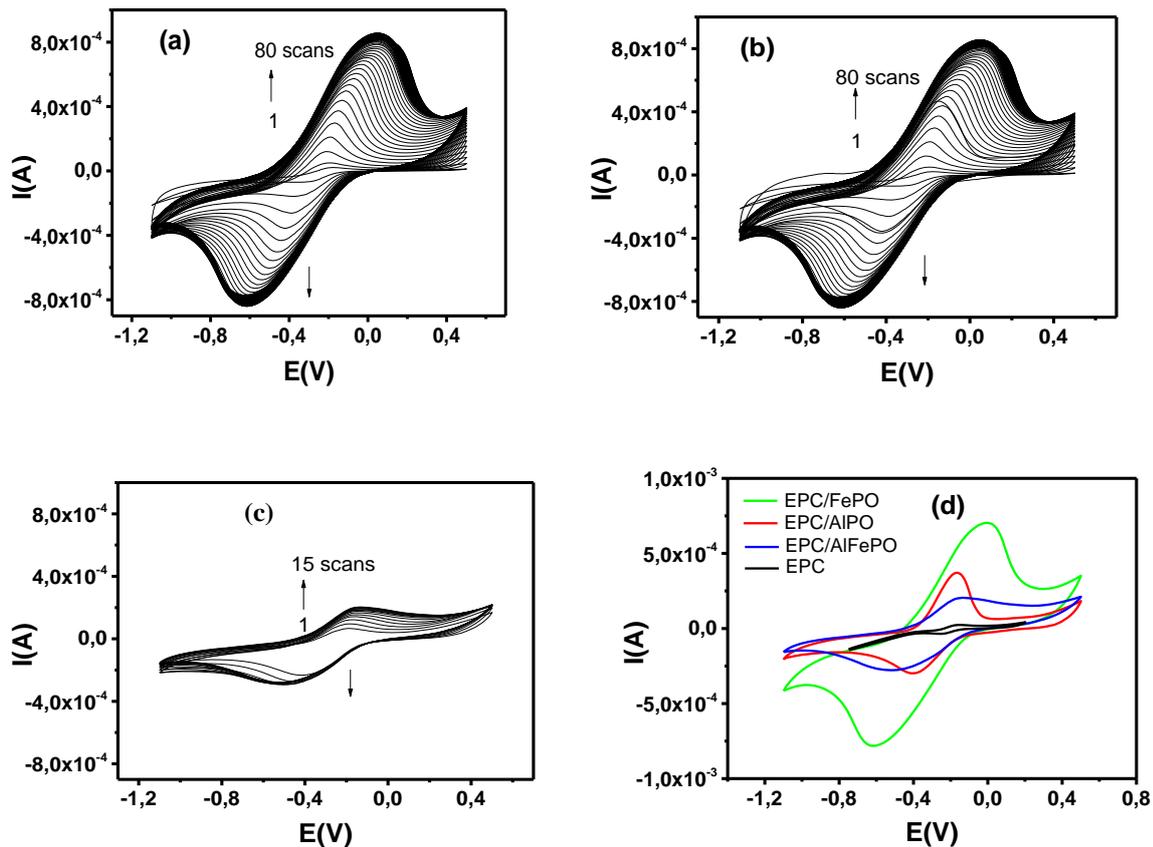
Le voltammogramme obtenu sur EPC dans une solution de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$   $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH non ajusté (5,5) est présenté à la figure 8.



**Figure 8 :** Signal obtenu sur EPC dans une solution de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{KCl}$   $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mV/s}$ .

Le signal voltammétrique enregistré sur EPC présente un pic d'oxydation à -0,25 V et un pic de réduction à -0,3 V, soit une différence de potentiel de l'ordre de 0,06 V ( $\Delta E = 0,05 \text{ V}$ ). Le rapport du courant de pic de réduction sur le courant de pic d'oxydation est de 1,48. Ces caractéristiques confirment la nature rapide et non quasi réversible de ce système monoélectronique sur une telle électrode [28].

L'étude avec la sonde cationique a également été effectuée afin de mieux apprécier les propriétés surfaciques des nanomatériaux d'électrodes. Les figures 9.a, 9.b et 9.c présentent les voltammogrammes multicycliques obtenus et la figure 9.d montre la superposition des voltammogrammes des 15<sup>ième</sup> cycles, obtenus sur les différentes électrodes modifiées par les nanomatériaux.



**Figure 9 :** Voltammogrammes multicycliques de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pH non ajusté (5,5) enregistré sur, (a) EPC/FePO (80 cycles), (b) EPC/AIPO (80 cycles), et (c) EPC/AIFePO (15 cycles), (d) Superposition des 15<sup>ème</sup> signaux obtenus sur les différentes électrodes.

Pour toutes les électrodes modifiées, une nette accumulation des ions ruthénium III hexaamine à la surface des différentes électrodes est observée comparativement aux ions hexacyanato ferrate III ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ). Ce résultat prévisible reflète l'accumulation progressive de cations sur les sites d'adsorption des nanomatériaux. En effet, de nombreux ouvrages dans la littérature rapportent l'accumulation d'espèces cationiques sur des matériaux lignocellulosiques [28]. Cette accumulation est généralement due aux interactions électrostatiques entre la sonde cationique et les groupes hydroxyle et carboxylate déprotonés présents à la surface du matériau [140]. L'augmentation du nombre de cycles entraîne un étalement du système et un déplacement de potentiel, donc le système électrochimique devient lent du fait de la perte de la surface de l'électrode. Le calcul des différences de potentiel pour les derniers balayages entre les pics d'oxydation et de réduction consignés dans le tableau VII est supérieur à 60 mV et le rapport du courant de pic d'oxydation et de réduction n'est pas proche de l'unité pour toutes les

électrodes modifiées. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'au fur et à mesure qu'on effectue des balayages, les composés phénoliques contenus dans le nanomatériau s'oxydent entraînant ainsi un déplacement de potentiel. Sur EPC/AlFePO exceptionnellement (figure 9. c), une faible accumulation des ions ruthénium III hexaamine est observée du 1<sup>er</sup> au 15<sup>ième</sup> balayage. Dans ce cas, la saturation est rapidement atteinte comparée aux autres électrodes modifiées.

En vu de faire une étude comparative des différentes électrodes modifiées, les signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur ces électrodes ont été superposés (figure 9.d). Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de voltammétrie cyclique sont consignés dans le tableau VII.

**Tableau VII** : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de voltammétrie cyclique du système  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  sur les différentes électrodes.

Électrodes	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	ΔE <sub>p</sub> (V)	I <sub>pa</sub> (10 <sup>-4</sup> A)	I <sub>pc</sub> (10 <sup>-4</sup> A)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>
EPC	- 0,25	- 0,30	0,05	0,25	- 1,69	1,48
EPC/FePO	- 0,18	- 0,60	0,42	5,46	- 5,56	0,98
EPC/AlPO	- 0,20	- 0,50	0,3	3,6	- 1,95	1,84
EPC/AlFePO	- 0,20	- 0,57	0,37	1,49	- 1,86	0,8

Il en ressort tout comme avec les ions hexacyanato ferrate III, que le signal est intense et mieux défini sur EPC/FePO que sur toutes les autres électrodes. En effet, le courant d'oxydation des ions  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  est 2,5 fois plus intense sur EPC/FePO comparé à EPC. Il est également environ 2,3 fois et 1,85 fois supérieure à EPC/AlPO et EPC/AlFePO comparé à EPC (confère tableau VII). Ces courants importants confirment l'aptitude de ces nanomatériaux à mieux accumuler les espèces cationiques comparativement aux espèces anioniques.

Au terme de cette rubrique qui portait sur la caractérisation électrochimique des nanomatériaux, il ressort que ces derniers ont montré une affinité naturelle pour  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  et une faible accumulation des composés anioniques. Cette dernière propriété a été exploitée pour l'électroanalyse du méthylorange, du rouge alizarin et du rouge Congo dont la détection électrochimique est difficile. Ainsi, élaborer un capteur efficace et trouver les conditions optimales pour la détection des colorants anioniques est l'objectif principal de ce travail.

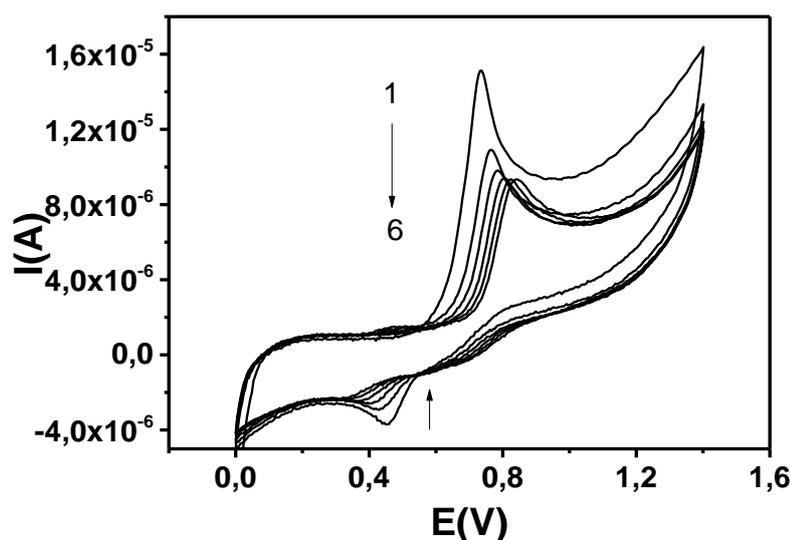
### III.2. Electroanalyse du méthylorange

Dans cette partie, les analyses réalisées avaient pour but l'optimisation des performances du composite EPC/Nanomatériaux lors de la détection électrochimique du méthylorange (MO) chargé négativement. Deux méthodes électrochimiques ont été utilisées :

- la voltammétrie cyclique qui a permis d'étudier les interactions entre le matériau d'électrode et l'analyte.
- la voltammétrie impulsionnelle différentielle plus sensible que la précédente qui a permis de faire une quantification du colorant en milieu aqueux.

#### III.2.1. Comportement électrochimique du méthylorange sur EPC simple

La figure 10 présente une série de voltammogrammes multicycliques enregistrés dans une solution de tampon acétate  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à pH 4,7 contenant du MO  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .



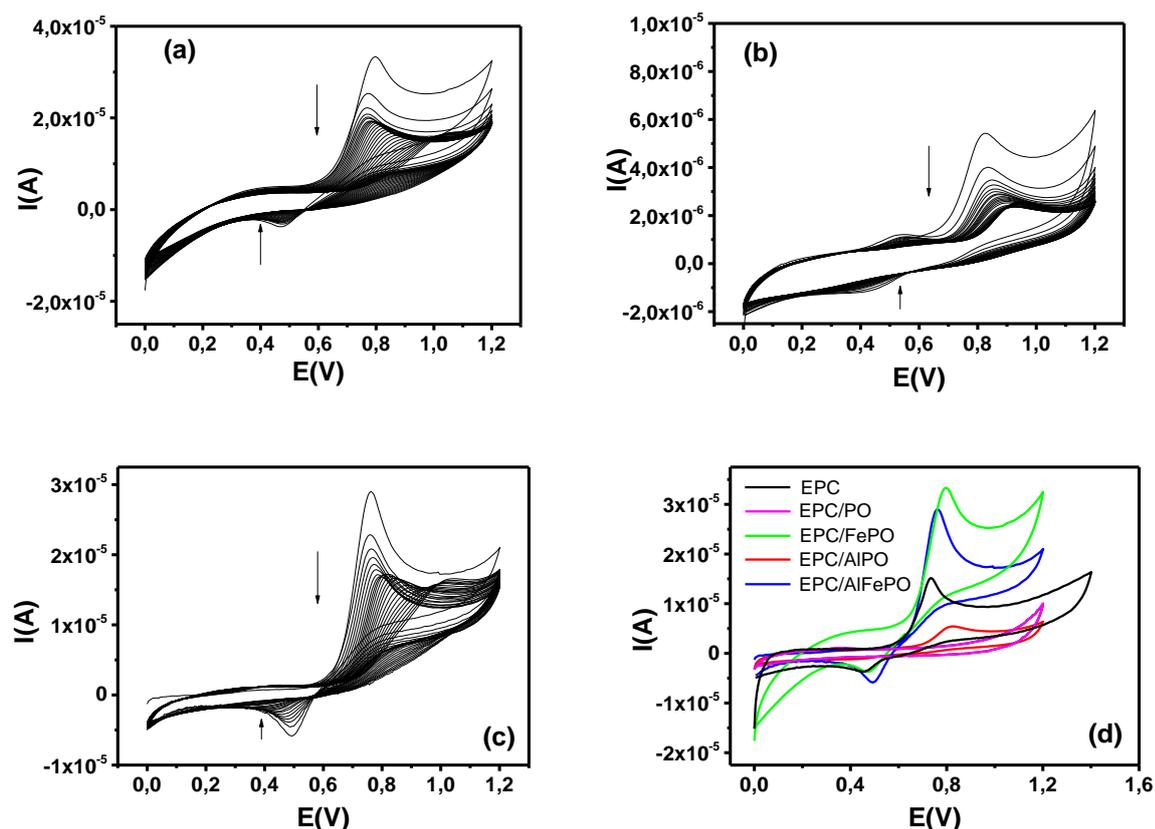
**Figure 10 :** Courbes de voltammétrie cycliques obtenues dans une solution de MO  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu tampon acétate  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pH 4,7 sur EPC.

Dès le premier balayage, on observe un pic d'oxydation et un pic de réduction. Le premier, plus intense et centré autour de 0,7 V correspond à l'oxydation électrochimique du méthylorange et le second pic qui apparaît à 0,45V correspond à la réduction du produit issu de l'oxydation. Les intensités de ces pics diminuent progressivement d'un balayage à l'autre. Ceci pourrait être dû à la polymérisation des produits d'oxydation, formant un film qui passive partiellement la surface de l'électrode, limitant ainsi sa capacité d'adsorption. Ce type de comportement est fréquemment observé lors de la détection électrochimique des composés

organiques [29].

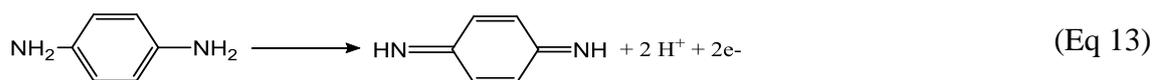
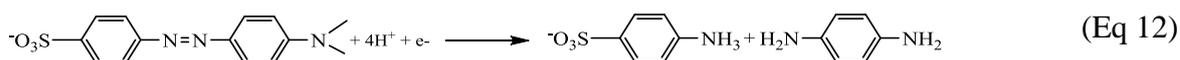
### III.2.2. Comportement électrochimique du méthylorange sur EPC modifiée

Le comportement électrochimique du méthylorange a été étudié sur les électrodes modifiées par les différents nanomatériaux préparés dans le cadre de ce travail. Les voltammogrammes multicycliques (50 cycles) enregistrés sur chacune de ces électrodes sont présentés à la figure 11.



**Figure 11** : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues dans une solution de MO  $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$  en milieu tampon acétate 0,1 mol.L $^{-1}$  (pH 4,7) ; Vitesse de balayage : 50 mV/s, 50 cycles sur (a) EPC/FePO, (b) EPC/AIPO, (c) EPC/AlFePO, (d) superposition des premiers voltammogrammes obtenus sur les différentes électrodes.

Tout comme dans le cas de EPC, on observe sur EPC/FePO (figure 11.a), un pic de réduction centré autour de 0,45V correspondant à la réduction du méthylorange suivant l'équation 12 et un pic d'oxydation centré autour de 0,8V. Le pic d'oxydation traduit l'oxydation du groupement amine suivant l'équation 13 [29]. Ces signaux diminuent en intensité avec le nombre de cycles.



Sur EPC/AlPO, (figure 11.b) deux systèmes sont observés : un système quasi-réversible avec des pics d'oxydation et de réduction respectivement à 0,8V et 0,45V, et un système irréversible de faible intensité avec un pic d'oxydation à 0,5V. Ce pic pourrait traduire l'oxydation des oxydes d'aluminium contenus dans le matériau. Il se produit aussi une diminution de l'intensité du courant de pic avec le nombre de balayage comme dans le cas précédent.

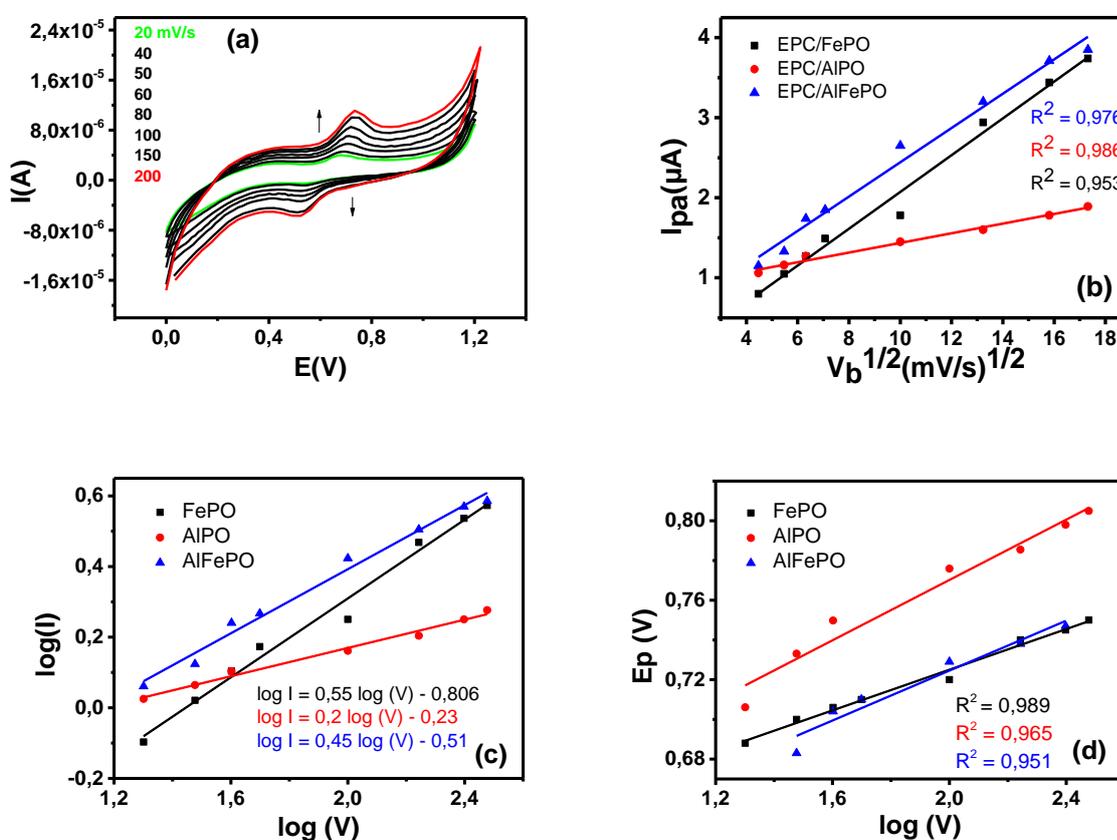
Sur EPC/AlFePO (figure 11.c), le même système quasi-réversible observé sur EPC/AlPO est présent. On observe également un déplacement du potentiel de pic d'oxydation vers les valeurs positives lorsque le nombre de cycles augmente. Ceci pourrait être attribué aux effets de la passivation de l'électrode dû au film formé par polymérisation des produits d'oxydation, qui rend difficile l'accès de l'analyte à la surface de l'électrode.

La superposition des signaux obtenus aux premiers balayages montre que les intensités de pics des voltammogrammes varient d'une électrode à l'autre excepté EPC/PO où le signal obtenu est plat. Le courant de pic est plus intense sur EPC/FePO que sur EPC/AlPO. Ce résultat corrobore à celui obtenu avec la sonde hexacyanatoferate III, traduisant ainsi la bonne affinité de FePO vis-à-vis du méthylorange comparé à AlPO. Les intensités de courant de pic obtenus sur EPC/FePO et EPC/AlFePO sont plus intenses que celui obtenu sur EPC, ce qui n'est pas le cas avec EPC/AlPO. La présence du nanomatériau d'oxyde mixte de fer et d'aluminium facilite l'accumulation du méthylorange à la surface de l'électrode. EPC/AlFePO est l'électrode qui présente le meilleur signal en termes de définition et d'intensité. Ce résultat laisse penser que le nanomatériau AlFePO présente plus des propriétés adsorbantes d'où l'intérêt de la synthèse de ce matériau.

### III.2.3. Influence de la vitesse de balayage

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage a été faite avec les électrodes modifiées et les résultats obtenus sont présentés à la figure 12. La figure 12.a présente les voltammogrammes obtenus sur EPC/FePO. Comme attendu, on observe une augmentation de l'intensité du courant de pic avec la vitesse de balayage, due à l'augmentation du gradient de concentration de l'analyte au voisinage de l'électrode. Ce comportement se répète avec les autres électrodes modifiées.

Le tracé de la courbe de l'intensité du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure 12.b) donne une droite de coefficient linéaire  $R^2 = 0,976$  sur EPC/FePO. Des valeurs similaires ont été obtenues sur les autres électrodes modifiées (Confère Tableau VIII). Ceci traduit le fait que le processus de transfert électronique à la surface de l'électrode est gouverné par la diffusion [29]. De plus le tracé de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(V)$  (figure 12.c) donne des droites avec des pentes de 0,55 ; 0,2 ; 0,45 respectivement pour EPC/FePO, EPC/AIPO, EPC/AIFePO. Ces valeurs de pente sont proches de 0,5 pour EPC/FePO et EPC/AIFePO, ce qui confirme que la diffusion est le mode de transport prédominant du MO pendant la réaction électrochimique pour ces matériaux d'électrodes [154].



**Figure 12 :** (a) Courbes de voltammétrie cyclique du MO  $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$  en milieu tampon acétate 0,1 mol.L $^{-1}$  (pH 4,7) obtenues sur EPC/FePO, (b) Tracés de l'intensité du courant de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sur EPC/FePO, EPC/AIPO et EPC/AIFePO ; (c) tracés de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(V)$  ; (d) tracés de  $E_p$  en fonction de  $\log(V)$ .

Les valeurs du coefficient de transfert de charge  $\alpha$ , ont été déterminées à partir de l'équation de Laviron (équation 14) [141].

$$E_p = E^\circ + \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log \frac{RTK^\circ}{\alpha nF} + \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log V \quad (\text{Eq 14})$$

Où  $n$  le nombre d'électrons échangé est égal à 1,  $K^\circ$  la constante de vitesse,  $F$  la constante de Faraday (96 500 C.mol<sup>-1</sup>),  $E^\circ$  le potentiel standard en Volt,  $R$  la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol.L<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>),  $T$  la température (298°K), et  $V$  la vitesse de balayage en m/s [141].

Le tracé de  $E_p$  en fonction de  $\log(V)$  (figure 12.d) donne une droite de pente  $2,3RT/\alpha nF$ . En considérant le nombre d'électrons échangé égale à 1 [29], les valeurs du coefficient de transfert de charge ont été calculées et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VIII. Les faibles valeurs traduisent la rapidité du processus de transfert des électrons de la solution vers la surface de l'électrode [141].

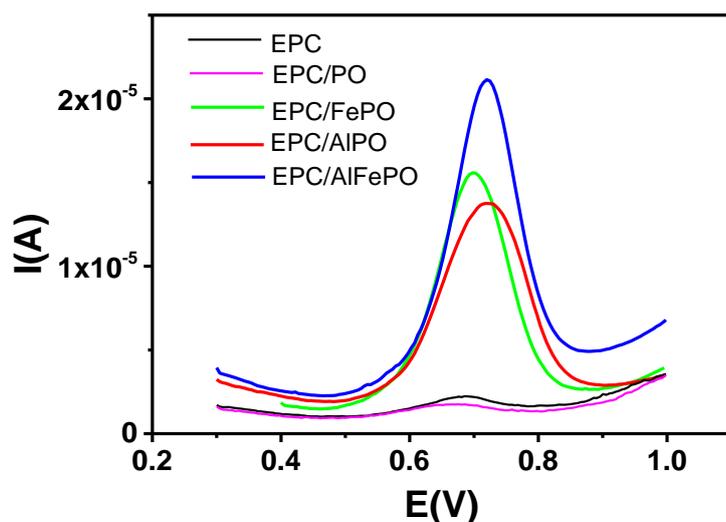
**Tableau VIII** : Valeurs des pentes et des coefficients de corrélation pour les différentes électrodes.

Électrode	EPC/FePO	EPC/AlPO	EPC/AlFePO
$R^2$ (de la droite $I_p = V^{1/2}$ )	0,976	0,986	0,953
Pente (de la droite $\log I = \log V$ )	0,55	0,21	0,45
coefficient de transfert de charge	1,17	0,79	0,95

Par la suite, la voltammétrie impulsionnelle différentielle a été utilisée pour l'optimisation des paramètres de détection et l'analyse quantitative du MO.

### III.2.4. Étude comparative des signaux obtenus sur les différentes électrodes

La voltammétrie impulsionnelle différentielle (VID) a été utilisée car elle est plus sensible et adaptée pour l'électroanalyse du MO. Les électrodes EPC, EPC/PO, EPC/FePO, EPC/AlPO, EPC/AlFePO ont été plongées dans une solution de tampon acétate 0,1 mol.L<sup>-1</sup> contenant du MO 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> et les voltammogrammes ont été enregistrés. La figure 13 présente les résultats de cette expérience.



**Figure 13 :** Superposition des signaux obtenus sur les différentes électrodes par VID dans une solution de tampon acétate  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + MO  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 4,7 (n.a), temps d'accumulation 10 min.

Il ressort de cette figure que l'intensité du courant de pic obtenue sur EPC/AIFePO est supérieure à celles obtenues sur EPC/AIPO et EPC/FePO. Ce résultat est en accord avec celui obtenu en voltammétrie cyclique. Sur EPC, et EPC/PO, les intensités des courants de pic sont très faibles comparées à celles obtenues avec les électrodes modifiées par les nanomatériaux. Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation des sites d'adsorption due à la présence des nanomatériaux dans la pâte de carbone. Cette capacité d'adsorption est encore plus grande sur EPC/AIFePO grâce à la présence des nanoparticules de fer et d'aluminium, lesquelles par effet cumulatif augmenteraient considérablement l'intensité du courant de pic.

Dans l'optique d'évaluer la sensibilité des capteurs élaborés, les paramètres de détection ont été optimisés.

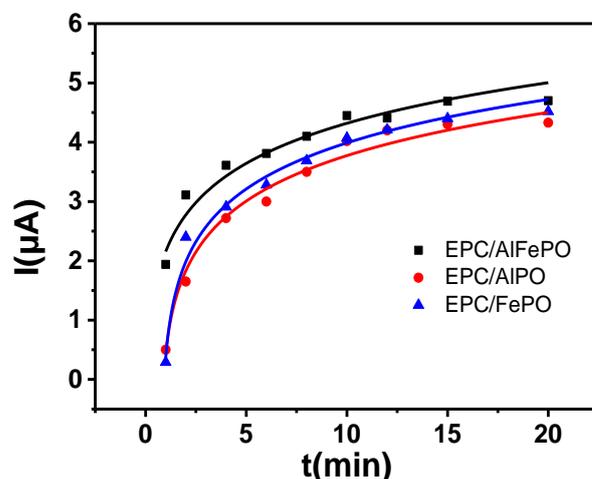
### III.2.5. Étude de l'influence de quelques paramètres de détection

L'étude de l'influence de la quantité du modifiant dans la pâte a été effectuée sur les différentes électrodes modifiées comme manipulation préliminaire en faisant varier son pourcentage de 2% à 10%. Pour un pourcentage du modifiant dans la pâte égale à 4%, l'intensité du courant de pic était plus intense. Ce pourcentage de modifiant a donc été choisi pour la suite des manipulations.

#### III.2.5.1. Influence du temps d'accumulation

Cette étude permet de déterminer le temps au bout duquel la quasi-totalité des sites de

fixation sont occupés. Pour y parvenir, les signaux de VID ont été enregistrés sur les électrodes modifiées plongeant dans une solution de tampon acétate  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à pH non ajusté contenant le MO  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pour des temps d'accumulation allant de 0 à 20 min. La figure 14 présente les résultats obtenus.



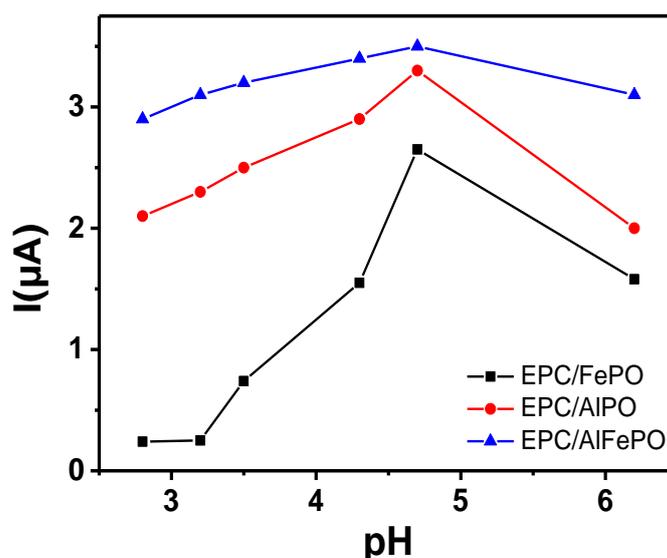
**Figure 14 :** Évolutions des intensités de pic anodique en fonction du temps d'accumulation. Signaux enregistrés en milieu tampon acétate  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence du méthylorange  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 4,7 à  $50 \text{ mV/s}$ , temps d'accumulation compris entre 0 et 20 min pour EPC/FePO, EPC/AIPO et EPC/AlFePO.

Au regard de cette figure, il apparaît que les comportements observés avec les trois électrodes sont similaires : une augmentation rapide de l'intensité du courant durant les 5 premières minutes. Cette augmentation traduit l'accumulation progressive du MO à la surface active de l'électrode de travail. La perte de vitesse observée pour des temps élevés est due à la saturation progressive des sites de fixation sur les électrodes. Ce résultat se traduit par la formation d'un pseudo-palier.

On constate qu'au-delà de 10 minutes, l'augmentation de l'intensité n'est plus significative. Ce temps d'accumulation a donc été choisi pour la suite des analyses. Cette valeur optimale a été utilisée dans la suite du travail pour examiner l'effet du pH de la solution électrolytique.

### III.2.5.2. Influence du pH

Le pH de la solution électrolytique a été ajusté entre 2,8 et 6,2 et les résultats obtenus sont présentés à la figure 15.

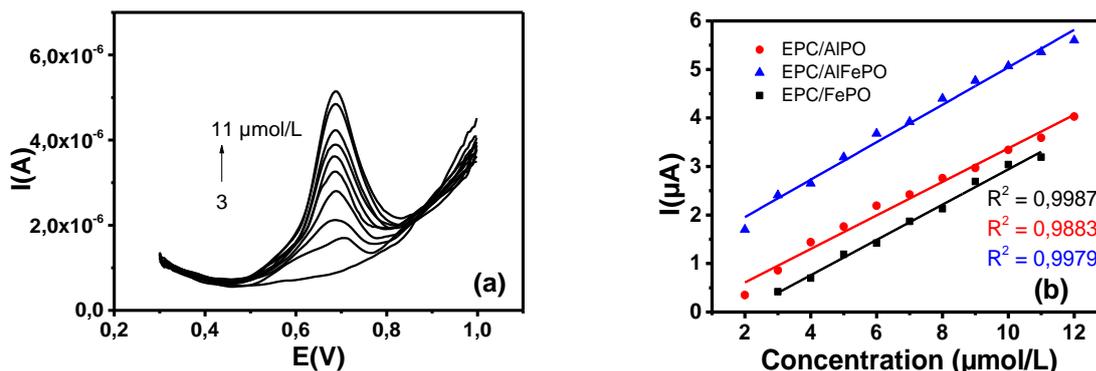


**Figure 15 :** Évolution du courant de pic en fonction du pH pour EPC/FePO, EPC/AlPO et EPC/AlFePO dans une solution du MO  $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$  en milieu tampon acétate 0,1 mol.L $^{-1}$ , temps d'accumulation 10 min.

Une fois de plus, les comportements des trois électrodes sont similaires : une augmentation de l'intensité du courant avec le pH jusqu'à pH 4,7 suivi d'une décroissance. En effet, le pKa du méthylorange est de 4,3. La forme la plus électro active correspond à la forme où le pH est sensiblement égal au pKa [29]. La molécule réagit donc facilement autour de ce pH. Cette intensité du courant de pic diminue au fur et à mesure qu'on va vers les milieux acides. Aux faibles valeurs de pH, la molécule de méthylorange est sous la forme d'un zwitterion, se comportant tantôt comme un acide tantôt comme une base [29]. Il pourrait donc exister un phénomène de répulsion électrostatique entre les nanomatériaux chargés positivement à ce pH ( $\text{pH} < \text{PCN}$ ) et la forme cationique de la molécule. Lorsque le milieu devient moins acide ( $\text{pH} 6,2$ ), les matériaux sont chargés négativement. Les faibles courants observés s'expliquent donc par la répulsion électrostatique existante entre les nanomatériaux et le MO tous chargés négativement. Le pH retenu pour la suite des analyses est donc de 4,7.

### III.2.6. Droites de calibration

L'étude de l'influence de la concentration du MO dans une solution de tampon acétate 0,1 mol.L $^{-1}$  à pH 4,7 a été faite pour toutes les électrodes modifiées et les résultats obtenus sont présentés à la figure 16.



**Figure 16 :** (a) Voltammogrammes obtenus sur EPC/FePO en faisant varier la concentration du méthylorange entre 3 à 11  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , (b) Évolution de l'intensité du courant de pic en fonction de la concentration de MO pour les différentes électrodes en milieu tampon acétate 0,1mol.L<sup>-1</sup> à pH 4,7 et 10 min d'accumulation.

L'examen de ces voltammogrammes indique que l'intensité du courant de pic croît avec la concentration du MO quelque soit le nanomatériau utilisé. De plus, les tracés des courants de pic en fonction de la concentration de MO (figure 16.b) montrent que cette croissance est linéaire dans le domaine de concentration qui va de 2 à 11  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  pour EPC/FePO et de 2 à 12  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  pour EPC/AIPO et EPC/AlFePO. Les équations de droites et les coefficients de corrélation linéaire sont présentés dans le tableau IX.

**Tableau IX :** Équations des droites de calibration du MO et limites de détection pour les différentes électrodes.

Électrode	Équation de droite	R <sup>2</sup>	Limite de détection (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>EPC/FePO</b>	$I_p \text{ (A)} = 0,34532 [\text{MO}] \text{ (M)} + 0,0895 \times 10^{-6}$	0,9987	$2,9 \times 10^{-8}$
<b>EPC/AIPO</b>	$I_p \text{ (A)} = 0,3858 [\text{MO}] \text{ (M)} + 0,7998 \times 10^{-6}$	0,9889	$3,2 \times 10^{-8}$
<b>EPC/AlFePO</b>	$I_p \text{ (A)} = 0,3593 [\text{MO}] \text{ (M)} + 0,2688 \times 10^{-6}$	0,9979	$1,3 \times 10^{-8}$

Les limites de détection calculées sur la base du rapport signal sur bruit de fond égal à 3 sont également présentées dans le tableau IX. L'électrode modifiée par le nanomatériau mixte de fer et d'aluminium est plus sensible que les deux autres. La présence des oxydes mixtes de fer et d'aluminium faciliterait l'accumulation de l'analyte. Au regard des bons coefficients de

corrélation linéaires obtenus et des faibles limites de détection, on en déduit que les capteurs élaborés peuvent permettre de doser les traces de MO dans un milieu contaminé.

Le tableau X compare les domaines de linéarité et les limites de détection obtenues dans ce travail avec ceux de quelques travaux de la littérature effectués sur l'électroanalyse des colorants azoïques. Les limites de détection des capteurs élaborés dans ce travail sont du même ordre de grandeur que celles des travaux de la littérature.

**Tableau X** : Comparaison des domaines de linéarité et des limites de détection obtenues.

Matériau d'électrode	Polluants	Domaine de linéarité (mol.L <sup>-1</sup> )	Limite de détection (μmol.L <sup>-1</sup> )	Référence
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTsCOOH/EPC	Orange G	0,1–20	5.10 <sup>-8</sup>	[155]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTsCOOH/EPC	Orange II	0,2–50	1.10 <sup>-8</sup>	[155]
Smectite-HDTMA/ECV	Méthylorange	0,1–1,6	4.10 <sup>-8</sup>	[29]
EPC/FeOP	Méthylorange	2x10 <sup>-6</sup> –11 x 10 <sup>-6</sup>	2,9.10 <sup>-8</sup>	Ce travail
EPC/AIOP	Méthylorange	2x10 <sup>-6</sup> –12 x 10 <sup>-6</sup>	3,2.10 <sup>-8</sup>	Ce travail
EPC/AIFeOP	Méthylorange	2x10 <sup>-6</sup> –12 x 10 <sup>-6</sup>	1,3.10 <sup>-8</sup>	Ce travail

Afin d'utiliser les capteurs dans un environnement autre que celui du laboratoire, des analyses ont été réalisées dans une eau de robinet et dans une eau de source.

### III.2.7. Application dans les milieux réels

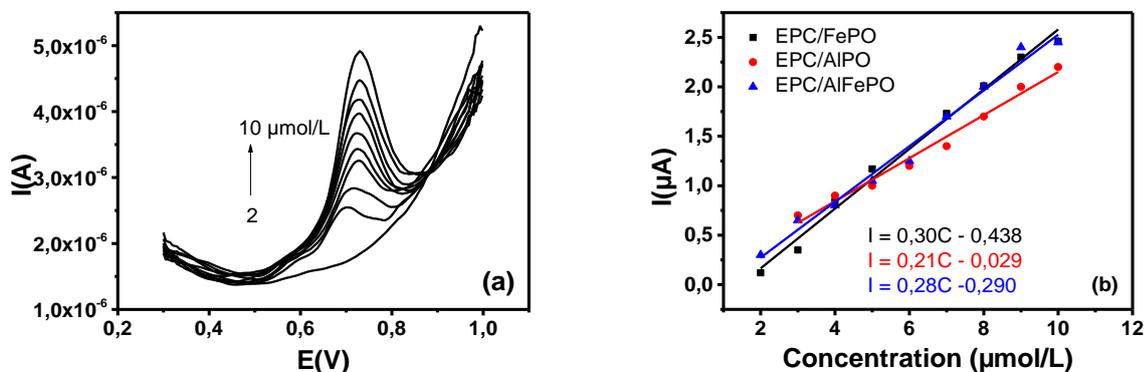
Tout capteur électrochimique a pour objectif la détection des espèces chimiques dans les milieux réels. Les différents capteurs élaborés ont été utilisés pour la détection du méthylorange dans une eau de source et une eau de robinet. Les paramètres physicochimiques de ces deux milieux ont été mesurés préalablement et les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau XI.

**Tableau XI** : Paramètres physicochimiques de l'eau de source et de l'eau de robinet.

	Eau de source	Eau de robinet	Eau déionisée
pH	6,94	5,5	5,82
Conductivité (μS/cm)	107	85	2
Turbidité (NTU)	4,5	4,8	2,5
MES (mg/L)	0	0	0

### III.2.7.1. Application dans une eau de robinet

Pour l'eau de robinet, les droites de calibration ont été tracées dans un domaine de concentrations compris entre 2 et 10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . La figure 17 présente les résultats obtenus.



**Figure 17 :** Voltammogrammes du MO pour des concentrations molaires allant de 2 à 10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  enregistrés dans une eau de robinet contenant du tampon acétate 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  à pH 4,7, pourcentage de modifiant dans la pâte 4% sur (a) EPC/AlFePO, (b) Droite de calibration enregistrés pour les différentes électrodes.

Les résultats obtenus traduisent une bonne linéarité entre l'intensité de courant et la concentration de l'analyte pour les trois électrodes, ce qui montre que malgré la présence des ions interférents dans l'eau de robinet, les capteurs demeurent performants pour la détection du MO. Le tableau XII présente les coefficients de corrélation linéaire et les limites de détection obtenues dans une eau de robinet.

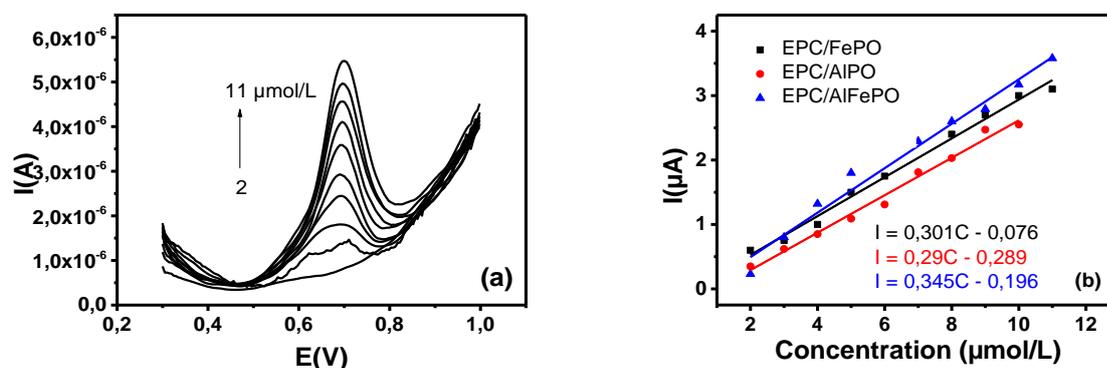
**Tableau XII :** Limites de détection et équation de droites obtenues dans une eau de robinet.

Électrode	EPC/FePO	EPC/AlPO	EPC/AlFePO
$R^2$	0,9787	0,9773	0,9865
Équations de droite	$I = 0,30C - 0,438$	$I = 0,21C - 0,029$	$I = 0,28C - 0,290$
Limites de détection ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$

EPC/FePO présente une légère baisse de performance sans doute due à la présence des ions interférents dans l'eau de robinet. Cependant, comparé à l'eau déionisée, la différence est considérable pour EPC/AlPO. La limite de détection est environ 2 fois supérieure à celle obtenue dans l'eau déionisée. Pour ce qui est de EPC/AlFePO, la performance de l'électrode baisse légèrement tout comme avec EPC/FePO. Ce résultat laisse penser que la présence du fer dans la pâte améliore la spécificité de l'électrode vis-à-vis du méthylorange et permet ainsi de résoudre le problème lié aux interférents.

### III.2.7.2. Application dans l'eau de source

Les tests précédents ont été repris dans les mêmes conditions mais cette fois ci en utilisant une eau de source comme milieu d'analyse. Des droites de calibration ont été tracées dans les domaines de concentrations allant de 2 à 11  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . Les résultats sont présentés à la figure 18.



**Figure 18 :** Voltammogrammes du MO pour des concentrations molaires comprises entre 2 et 11  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  dans une eau de source ; solution électrolytique tampon acétate 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$ , pH 4,7, pourcentage de modifiant dans la pâte 4% sur (a) EPC/AlFePO, (b) Droite de calibration enregistrés pour les différentes électrodes.

Dans ce cas également, les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité (confère tableau XIII). Les limites de détection obtenues sont de  $12,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $4,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  respectivement pour EPC/FePO, EPC/AlPO, EPC/AlFePO. Ces limites sont légèrement supérieures à celles obtenues dans l'eau déionisée, pour toutes les électrodes excepté EPC/AlFePO où elle est d'environ 3 fois supérieure. En effet, cette électrode est plus sensible c'est pourquoi elle est influencée par la présence d'ions interférents. EPC/AlPO quant à elle est très peu perturbé par la présence d'ions interférents.

**Tableau XIII :** Limites de détection et équations de droites obtenues dans une eau de source.

Électrode	EPC/FePO	EPC/AlPO	EPC/AlFePO
$R^2$	0,9855	0,9865	0,9854
Équations de droite	$I = 0,301C - 0,076$	$I = 0,291C - 0,289$	$I = 0,345C - 0,169$
Limites de détection ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$

Il ressort de cette première partie portant sur l'électroanalyse du méthylorange que la présence des nanoparticules d'oxydes de fer et d'aluminium facilite la détection du MO à la surface de l'électrode. EPC/AlFePO est l'électrode la plus sensible. Par ailleurs, les électrodes

élaborées ont permis la détection d'un colorant anionique qui n'est pas très courant dans la littérature. L'étude s'est poursuivie avec la détection électrochimique du rouge alizarin qui lui aussi est un colorant très utilisé dans les industries textiles.

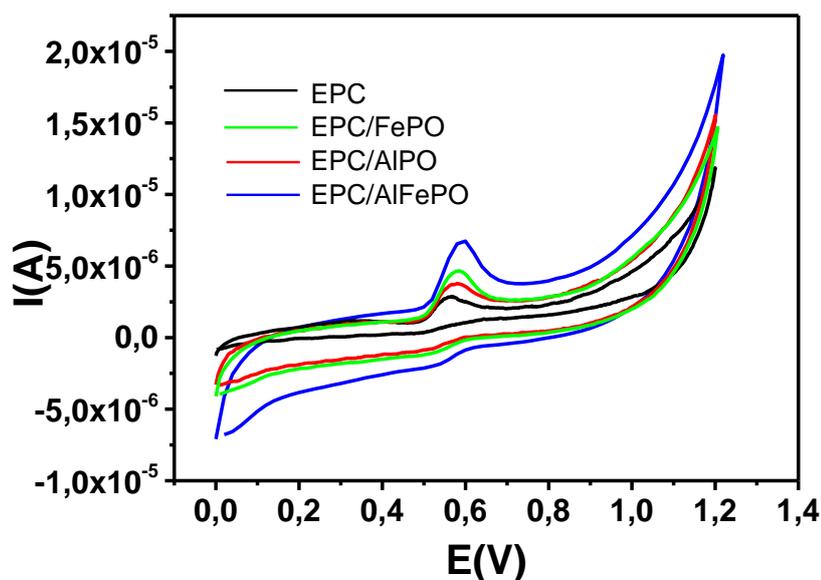
### III.3. Électroanalyse du rouge alizarin

Dans cette partie, le comportement électrochimique du rouge alizarin a été étudié, suivi d'une optimisation des paramètres de détection et de l'analyse quantitative de ce colorant dans l'eau déionisée et en milieux réels.

#### III.3.1. Comportement du rouge alizarin sur les différentes électrodes modifiées

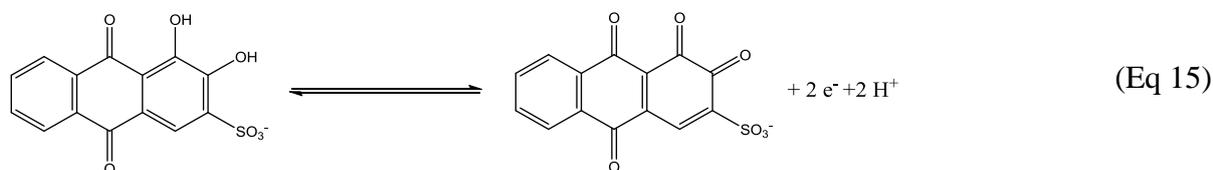
##### III.3.1.1. Balayage en voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique du rouge alizarin (RA) a été étudié sur les électrodes modifiées par les différents matériaux utilisés dans le cadre de ce travail. Comme manipulation préliminaire, l'étude de l'influence de la solution électrolytique (tampon phosphate, tampon acétate et  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  toutes à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été effectuée et la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  présentait les meilleurs signaux raison pour laquelle elle a été adoptée dans cette étude. Ainsi, les signaux de voltammétrie cycliques enregistrés sur les électrodes dans une solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1\text{M}$  contenant le RA  $10^{-4} \text{ M}$  sont présentés à la figure 19. Tous les voltammogrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales afin de mieux apprécier le comportement des différentes électrodes.



**Figure 19 :** Courbes de voltammétrie cyclique obtenues dans une solution de RA  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  +  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 2,25 sur les différentes EPC, Vitesse de balayage :  $50 \text{ mV/s}$ .

De manière générale, l'allure des signaux est similaire pour toutes les électrodes. On observe un pic d'oxydation irréversible au potentiel de 0,6V traduisant l'oxydation du rouge alizarin suivant l'équation 15 [156].

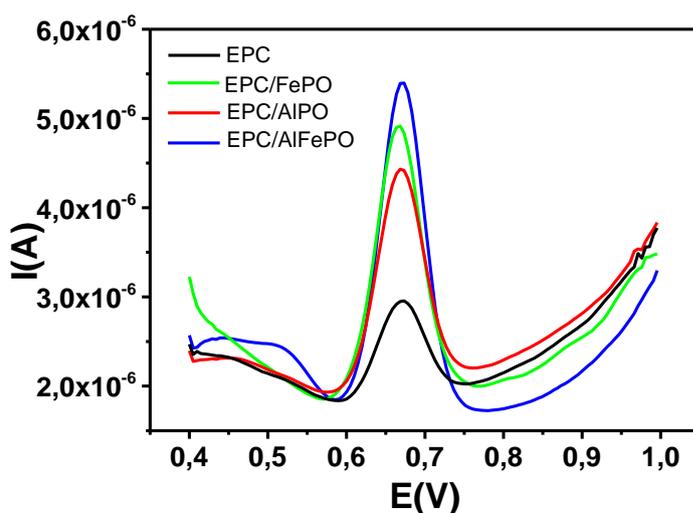


Une légère différence est obtenue au niveau des intensités. En effet, elles sont respectivement 1,5 ; 2 et 4 fois plus intenses sur EPC/AIPO, EPC/FePO et EPC/AIFePO par rapport à EPC. La présence du nanomatériau facilite l'adsorption du rouge alizarin à la surface de l'électrode. Pour des raisons de clarté le signal obtenu sur EPC/PO n'a pas été représenté. Le voltammogramme était mal défini du fait de la mauvaise conductibilité du matériau.

Tout comme avec la détection du méthylorange, l'étude s'est poursuivie en utilisant la voltammétrie impulsionnelle différentielle, qui est une méthode plus sensible que la voltammétrie cyclique.

### III.3.1.2. Superposition des signaux en voltammétrie impulsionnelle différentielle

Les signaux obtenus en voltammétrie impulsionnelle différentielle sur les différentes électrodes dans une solution de potassium monohydrogène phosphate 0,1 mol/L contenant le rouge alizarin  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> ont été enregistrés et les résultats obtenus sont présentés à la figure 20.



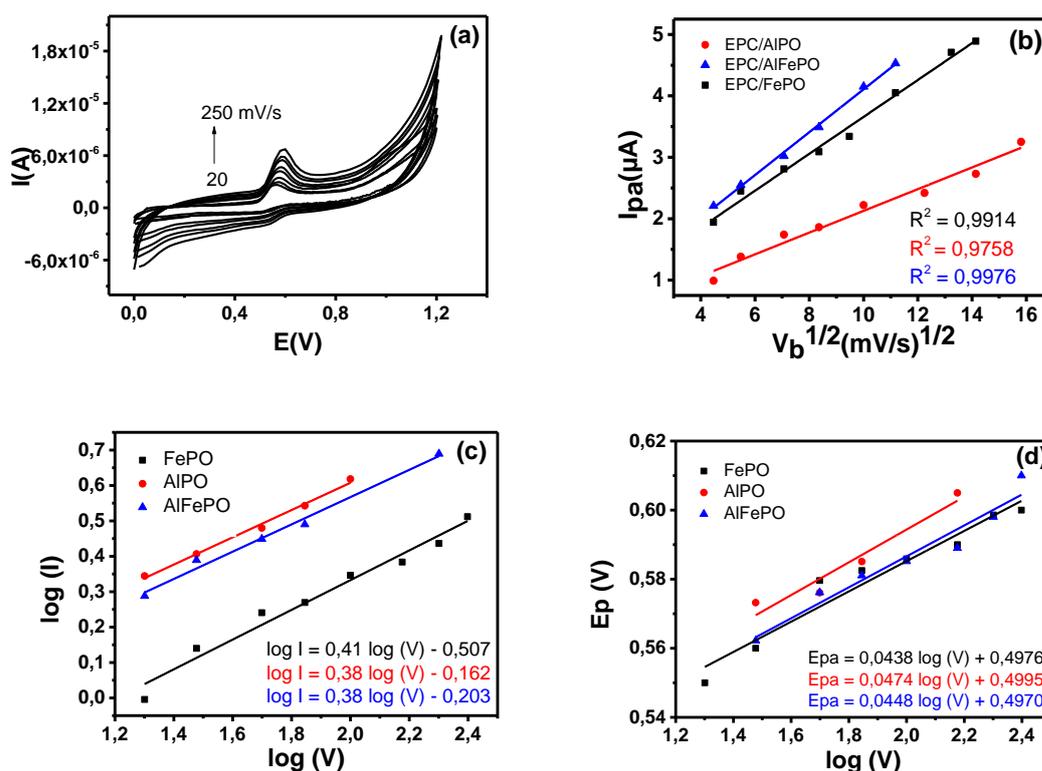
**Figure 20 :** Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur les différentes électrodes modifiées dans une solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> + rouge alizarin  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, pH 2,25.

Sur EPC, on observe un signal de l'ordre de 1  $\mu\text{A}$  centré à 0,67V. Lorsque l'électrode est modifiée par les nanomatériaux, on constate que l'intensité du courant passe à 2,5  $\mu\text{A}$  pour EPC/AIPO, 2,9  $\mu\text{A}$  pour EPC/FePO et 3,5  $\mu\text{A}$  pour EPC/AIFePO. Le calcul du rapport des intensités des courants de pic donne un facteur multiplicatif par rapport à EPC de 2,5 pour EPC/AIPO, 3 pour EPC/FePO et de 3,5 pour EPC/AIFePO. EPC/AIFePO présente la plus grande intensité de courant de pic. Le gain en intensité observé serait dû à la présence des sites d'adsorption plus disponibles sur le nanomatériau AIFePO. Ce résultat était déjà visible en voltammétrie cyclique.

Par la suite, l'étude de l'influence de la vitesse de balayage a été réalisée pour une bonne compréhension des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode.

### III.3.2. Influence de la vitesse de balayage

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage a été faite dans une solution contenant le rouge alizarin à la concentration  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> et en utilisant du potassium monohydrogéné phosphate 0,1 mol.L<sup>-1</sup> comme solution électrolytique.



**Figure 21 :** Influence de la vitesse de balayage sur les courants de pic dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,25) contenant le RA  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> enregistrés sur (a) EPC/AIFePO, (b) Tracé de l'intensité du courant de pic en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ; (c) tracé de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(V)$  ; (d) tracé de  $E_p$  en fonction de  $\log(V)$ .

Cette étude permet d'obtenir des informations sur le mécanisme de la réaction électrochimique. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 21.

On note une augmentation des intensités des signaux du rouge alizarin avec la vitesse de balayage pour toutes les électrodes. Cette augmentation traduit l'augmentation progressive du gradient de concentration de l'analyte au voisinage de la surface de l'électrode. La relation de Randles Sevcik donnée par l'équation 16 est ainsi respectée.

$$I = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} V^{1/2} \quad (\text{Eq 16})$$

Où I (A) est le courant de pic, n (2) est le nombre d'électrons impliqués dans l'oxydation électrochimique, A (0,0707 cm<sup>2</sup>) est la surface de l'électrode, C (1×10<sup>-7</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) est la concentration molaire du MO en solution, D (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) est le coefficient de diffusion du MO et V (V.s<sup>-1</sup>) est la vitesse de balayage.

Le tracé de I<sub>pa</sub> en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne des droites de coefficients de corrélation proches de l'unité pratiquement pour toutes les électrodes modifiées, ce qui montre que le transfert électronique à la surface de l'électrode est gouverné par la diffusion. De plus, le tracé de log (I) en fonction de log (V) donne des droites avec des pentes proches de 0,5 pour toutes les électrodes (confère tableau XIV), ce qui confirme que la diffusion est le mode de transport prédominant au cours de la réaction électrochimique [141].

**Tableau XIV** : Paramètres cinétiques de la réaction avec le rouge alizarin.

Électrode	EPC/FePO	EPC/AlPO	EPC/AlFePO
R <sup>2</sup>	0,9914	0,9758	0,9976
Pente de la droite du log(I) en fonction de log(V)	0,419	0,384	0,385
Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	9,3×10 <sup>-3</sup>	3,2×10 <sup>-3</sup>	9,2×10 <sup>-3</sup>
Coefficient de transfert de charge α	0,68	0,63	0,67

Les coefficients de diffusion calculés à partir de la relation de Randles-Sevcik (équation (15)) donne 9,3×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> ; 3,2×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et 9,2×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> respectivement pour EPC/FePO, EPC/AlPO et EPC/AlFePO. Les valeurs obtenues sur EPC/FePO et EPC/AlFePO sont très proches. Ce résultat serait dû à la présence du fer dans ces matériaux.

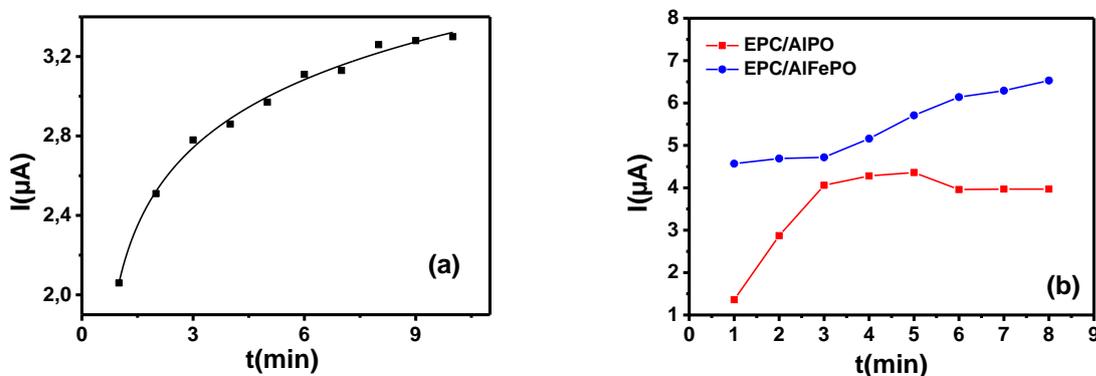
Les valeurs du coefficient de transfert de charge  $\alpha$ , ont été déterminées suivant l'équation de Laviron (équation 14). Le tracé de  $E_p$  en fonction de  $\log V$  (figure 21.d) donne des droites de pente  $2,3RT/\alpha nF$ . Le calcul a été fait en considérant le nombre d'électrons échangé égale à 2. Les faibles valeurs (confère tableau XIV) montrent que le processus de transfert des électrons de la solution vers la surface de l'électrode est rapide [141].

### III.3.3. Optimisation des paramètres de détection du rouge alizarin par voltammetrie impulsionnelle différentielle.

Les analyses par VID ont été faites par la méthode accumulation - détection dans le même milieu, car les signaux obtenus étaient plus intenses et mieux définis. Avant de procéder à l'analyse quantitative du RA, les paramètres expérimentaux les plus importants pouvant avoir une influence sur la détection ont été optimisés. Les paramètres étudiés sont le temps d'accumulation et le pH de la solution électrolytique.

#### III.3.3.1. Influence du temps d'accumulation

Le temps nécessaire pour une accumulation optimale du rouge alizarin à la surface des EPC modifiées a été déterminé en variant ce paramètre entre 0 et 10 min pour EPC/FePO et EPC/AIPO et entre 0 et 8 min pour EPC/AIFePO. La figure 22 illustre les résultats obtenus.



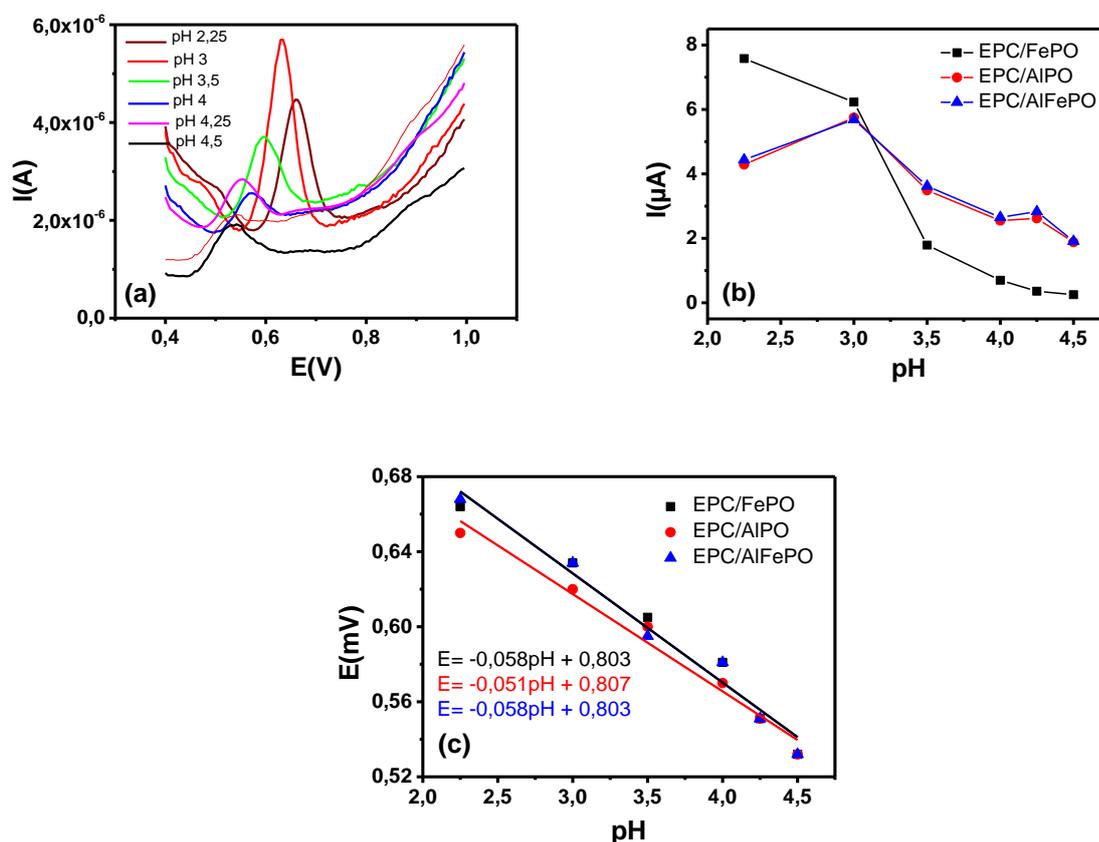
**Figure 22** : Influence du temps d'accumulation sur (a) EPC/FePO, (b) EPC/AIPO et EPC/AIFePO en milieu  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$  (pH 2,25) contenant le rouge alizarin  $5 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

Les courants enregistrés augmentent rapidement pour de faibles valeurs du temps d'accumulation jusqu'à former un plateau à partir de 8 min pour EPC/FePO, EPC/AIFePO et 3 min pour EPC/AIPO. L'augmentation rapide du courant lorsque le temps d'accumulation est faible traduit l'occupation progressive des sites de fixation du colorant sur le nanomatériau. La formation du palier traduit la saturation des sites d'adsorption à la surface de l'électrode. En général, l'adsorption est rapide avant la saturation à cause de la disponibilité des sites de fixation

[28, 65]. Pour la suite des manipulations, le temps optimal a été fixé à 3 min pour EPC/AIPO et 8 min pour EPC/FePO, EPC/AIFePO.

### III.3.3.2. Influence du pH du milieu de la solution électrolytique

Le pH de la solution électrolytique est un paramètre important qui affecte les propriétés d'adsorption du matériau. Le matériau peut en effet posséder des groupements fonctionnels pouvant se protoner ou se déprotoner et produire différentes charges suivant le pH de la solution électrolytique [107]. Cette étude permet en outre de connaître la relation entre le nombre de protons et le nombre d'électrons échangés au cours des transformations électrochimiques à la surface de l'électrode. La manipulation proprement dite a été faite dans une solution électrolytique de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  contenant le rouge alizarin  $5 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$ . Le pH de la solution a été ajusté entre 2,5 et 5 par ajout des solutions décimolaires de NaOH et HCl.



**Figure 23 :** (a) Signaux de VID enregistrés sur EPC/AIFePO à pH compris entre 2,25 et 5 ; (b) Variations des intensités du courant de pic en fonction du pH du milieu de détection en milieu  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 5 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$  rouge alizarin ; (c) Tracé du pH en fonction du potentiel de pic d'oxydation.

Pour une meilleure interprétation des phénomènes, les intensités de pics et les potentiels d'oxydation du rouge alizarin ont été représentés en fonction du pH de la solution électrolytique pour chaque matériau d'électrode (figure 23).

Le tracé de l'intensité du courant de pic en fonction du pH (figure 23.b) donne des informations sur les propriétés surfaciques du matériau.

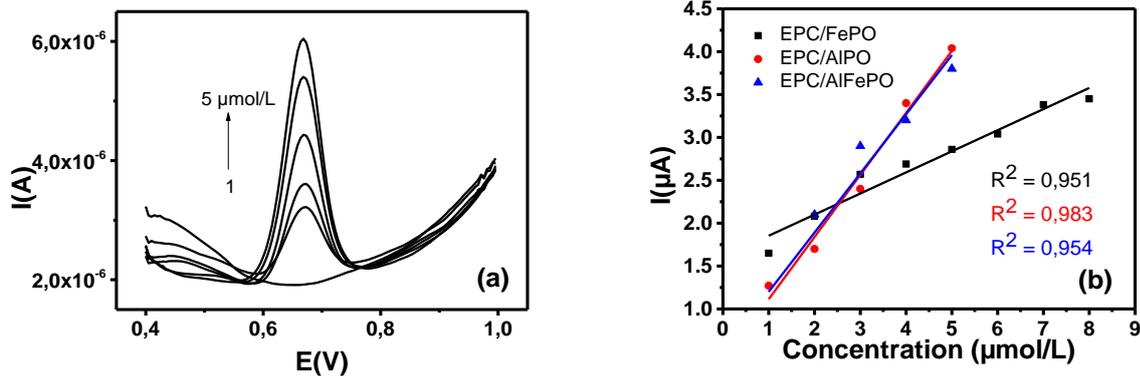
Sur EPC/FePO, à pH 2,25 le signal est intense et bien défini. En effet, le rouge alizarin est un colorant anionique à cause de la présence des groupements  $\text{SO}_3^-$  [107]. À pH < PCN, le matériau porte une charge globale positive. Le fort courant de pic observé est donc dû à l'attraction électrostatique entre le nanomatériau et l'analyte [107]. Cette intensité du courant de pic diminue de 2,25 à 4,5. Sur EPC/AlPO et EPC/AlFePO, l'intensité du courant de pic croît du pH 2,25 à 3 puis décroît du pH 3 à 4,5. À pH 3, le matériau porte une charge globale positive (pH < PCN). L'attraction électrostatique est donc à l'origine du fort courant de pic obtenu. L'intensité du courant de pic diminue avec l'augmentation du pH jusqu'à être quasiment nulle à pH 4,5. En effet, lorsque le milieu devient moins acide, les groupements sulfoniques du rouge alizarin peuvent facilement se dissocier et devenir négativement chargé [97]. La répulsion électrostatique entre le matériau chargé négativement et l'analyte est donc à l'origine du faible courant de pic.

Le pH optimal obtenu pour EPC/FePO est de 2,25 tandis que pour EPC/AlPO et EPC/AlFePO, il est de 3. Ils ont été retenus pour la suite des travaux.

Le tracé des potentiels de pic en fonction du pH (figure 23.c) montre un déplacement du potentiel de pic vers les valeurs cathodiques au fur et à mesure que le pH de la solution augmente. Ceci est la preuve que l'oxydation électrochimique du rouge alizarin s'accompagne d'un échange de protons. Les points obtenus du tracé suivent une tendance linéaire ( $R^2 > 0,96$ ) avec une pente voisine de -59 mV/pH. Une telle pente, suggère que le nombre de protons échangés au cours de la réaction électrochimique est égale au nombre d'électrons [115]. Les travaux de la littérature révèlent d'ailleurs que l'oxydation d'une mole de rouge alizarin génère 2 moles d'électrons et 2 moles de protons selon l'équation 15 [156].

### III.3.4. Droite de calibration

Après optimisation des paramètres, l'étude de l'influence de la concentration a été réalisée. Des droites de calibration ont été tracées dans des domaines de concentrations allant de 1 à 9  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  (figure 24).



**Figure 24 :** (a) Influence de la concentration sur le signal du rouge alizarin pour EPC/AIPO en milieu  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$  (pH 3), pourcentage de modifiant dans la pâte 4%, gamme de concentration allant 1 à  $5 \text{ μmol.L}^{-1}$  ; (b) Tracé de l'intensité du courant de pic en fonction de la concentration pour toutes les électrodes.

De l'analyse de la figure 24, il ressort que l'intensité du courant du pic croît de façon linéaire avec la concentration du rouge alizarin dans le domaine choisi pour tous les matériaux d'électrodes. Les équations des droites de calibration et les coefficients de corrélation linéaire sont consignés dans le tableau XV

**Tableau XV :** Droite de calibration et limites de détection obtenues pour les différentes électrodes.

Électrode	EPC/FePO	EPC/AIPO	EPC/AIFePO
$R^2$	0,951	0,983	0,954
Équation de droites	$ I_{pc}  (\mu\text{A}) = 0,246 [\text{RA}] + 1,36$	$ I_{pc}  (\mu\text{A}) = 0,72 [\text{RA}] + 0,39$	$ I_{pc}  (\mu\text{A}) = 0,69 [\text{RA}] + 0,51$
Limite de détection ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,2 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-8}$

Les droites de calibration montrent une bonne linéarité avec des coefficients de corrélation proches de l'unité. Sur la base du rapport signal sur bruit de fond égale à 3, les limites de détection calculées sont égales à  $1,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $2,4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $2,6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  pour EPC/FePO, EPC/AIPO et EPC/AIFePO respectivement. Ce résultat a été comparé avec ceux retrouvés dans la littérature (tableau XVI) : il en ressort que les capteurs élaborés dans ce travail sont plus sensibles que ceux de la littérature utilisant les nanomatériaux.

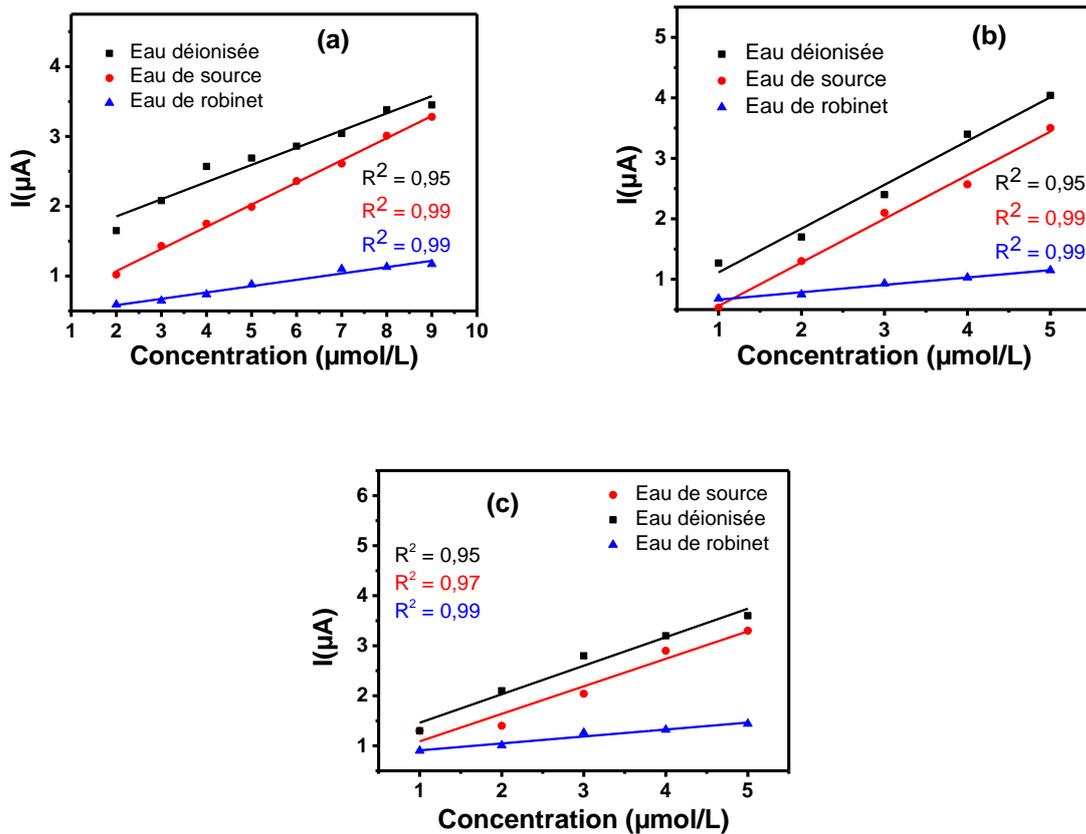
**Tableau XVI :** Tableau comparatif des performances de différents capteurs pour la détection du rouge Alizarin.

Matériaux d'électrodes	Domaine de linéarité (mol.L <sup>-1</sup> )	LOD (mol.L <sup>-1</sup> )	Références
EPC-NTC	2.10 <sup>-6</sup> à 10.10 <sup>-6</sup> 15.10 <sup>-6</sup> à 35.10 <sup>-6</sup>	1,0×10 <sup>-6</sup>	[157]
EPC-NTC-SAS		5,9×10 <sup>-7</sup>	[66]
EPC/FePO	2.10 <sup>-6</sup> à 9.10 <sup>-6</sup>	1,2×10 <sup>-8</sup>	Ce travail
EPC/AIPO	1.10 <sup>-6</sup> à 5.10 <sup>-6</sup>	2,4×10 <sup>-8</sup>	Ce travail
EPC/AlFePO	1.10 <sup>-6</sup> à 5.10 <sup>-6</sup>	2,6×10 <sup>-8</sup>	Ce travail

### III.3.5. Application dans les milieux réels

Les capteurs électrochimiques mis au point pour le dosage du rouge alizarin ont été appliqués dans une eau de source et dans une eau de robinet. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 25. L'eau de source a été prise dans la ville de Yaoundé. Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont données dans le tableau IX précédent (confère paragraphe III.2.7).

La gamme de concentrations considérée est comprise entre 2 µmol.L<sup>-1</sup> et 9 µmol.L<sup>-1</sup> pour EPC/FePO et entre 1 µmol.L<sup>-1</sup> et 5 µmol.L<sup>-1</sup> pour EPC/AIPO et EPC/AlFePO. Les tracés des graphes donnant les courants de pics en fonction de la concentration donnent des droites de coefficients de corrélation proche de l'unité. Les limites de détection obtenues sur la base d'un rapport signal/bruit de fond sur 3 et les équations des droites sont consignées dans le tableau XVII.



**Figure 25 :** Droites de calibration enregistrées sur (a) EPC/FePO, (b) EPC/AIPO, (c) EPC/AIFePO en milieu  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ , (pH 2,5/3) ; pourcentage de modifiant dans la pâte 4% ; temps d'accumulation 3 min pour EPC/AIPO et 8 min pour EPC/FePO et EPC/AIFePO.

**Tableau XVII :** Droite de calibration en milieu réel pour les différentes électrodes.

Électrodes	Eau déionisée	Eau de source	Eau de robinet	Limite de détection (mol.L <sup>-1</sup> )	
				Eau de source	Eau de robinet
EPC/FePO	$I = 0,246C + 1,61$	$I = 0,3175C + 0,435$	$I = 0,091C + 0,4012$	$1,7 \times 10^{-8}$	$4,8 \times 10^{-8}$
EPC/AIPO	$I = 0,72C + 0,39$	$I = 0,721C + 0,163$	$I = 0,122C + 0,542$	$3,5 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-8}$
EPC/AIFePO	$I = 0,57C + 0,89$	$I = 0,55C + 0,538$	$I = 0,122C + 0,769$	$3,8 \times 10^{-8}$	$5,3 \times 10^{-8}$

On note une diminution de la sensibilité du capteur probablement due à la présence d'espèces interférentes au sein de la solution d'accumulation. Ce résultat est d'ailleurs attendu car la conductivité électrique importante de l'eau de source implique la présence d'espèces chimiques conductrices en solution. Les limites de détection ont augmenté d'un facteur de 1,5

(eau de source) et 4 (eau de robinet) pour EPC/FePO. En ce qui concerne EPC/AlPO et EPC/AlFePO, la limite de détection a quant à elle augmenté d'un facteur de 1,5 et de 2 pour les deux eaux respectivement. La nature de l'eau n'a pas une influence considérable sur la détection avec EPC/AlPO comparé aux deux autres électrodes. Le capteur demeure efficace pour détecter le rouge alizarin.

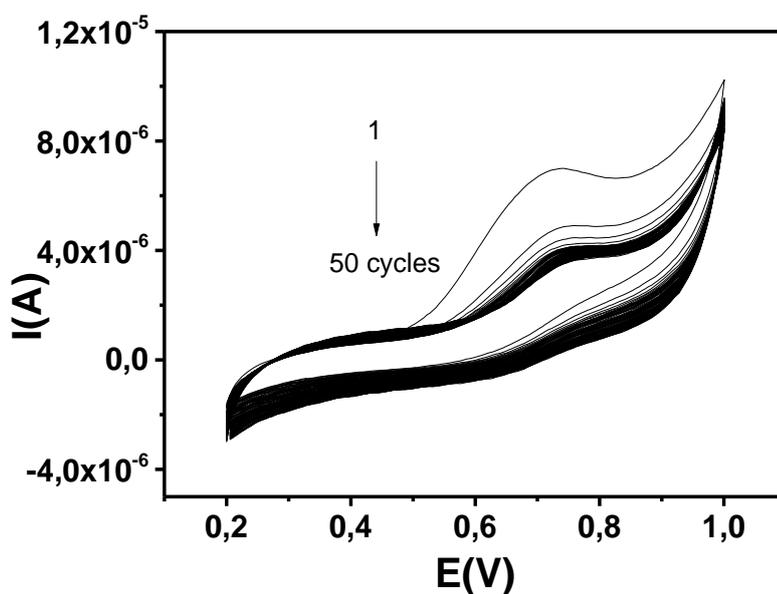
Au terme de cette section, force est de constater que les capteurs élaborés permettent la détection du rouge alizarin aussi bien dans l'eau déionisée que dans les milieux réels. Par la suite, il a été jugé opportun d'étendre l'étude avec un autre colorant anionique, le rouge Congo qui possède de par sa structure plusieurs groupements aromatiques. Ces groupements sont susceptibles de rendre moins aisée la détection électrochimique de cette molécule.

### III.4. Électroanalyse du rouge Congo sur EPC modifiée par le nanomatériau d'oxyde de fer et de peaux d'oranges

Des analyses ont été faites en utilisant PO et FePO comme modifiants d'une électrode à pâte de carbone (EPC) pour la détection électrochimique du rouge Congo (RC).

#### III.4.1. Étude du comportement électrochimique du rouge Congo.

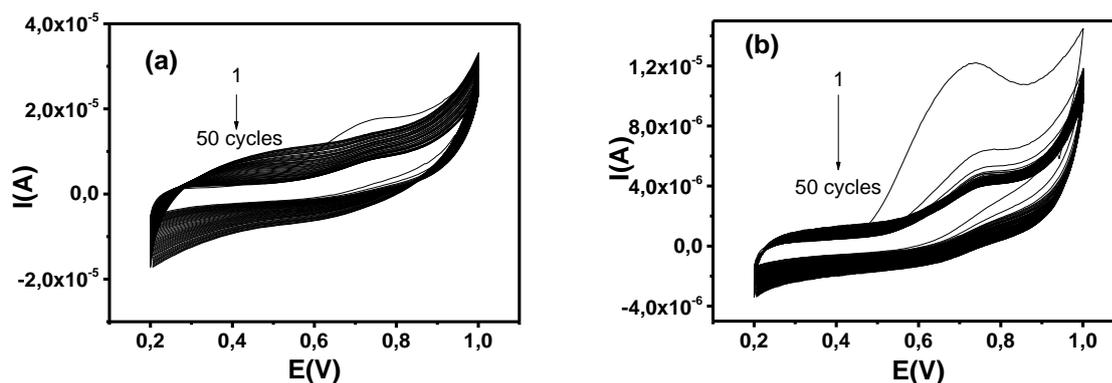
La première analyse a été réalisée sur EPC simple afin d'observer le comportement électrochimique du Rouge Congo (RC). Les résultats sont présentés à la figure 26.



**Figure 26 :** Signaux de voltammétrie cyclique sur EPC du rouge Congo  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  dans du tampon phosphate  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH non ajusté (6,6) ;  $V = 50 \text{ mV/s}$  ; 50 cycles.

Les voltammogrammes obtenus sur EPC présentent dès le premier balayage un signal d'oxydation irréversible centré autour de 0,70 V. À partir du 2<sup>ième</sup> balayage, l'intensité du signal diminue et se stabilise après 50 cycles. Cette décroissance traduit la passivation progressive de la surface de l'électrode [154].

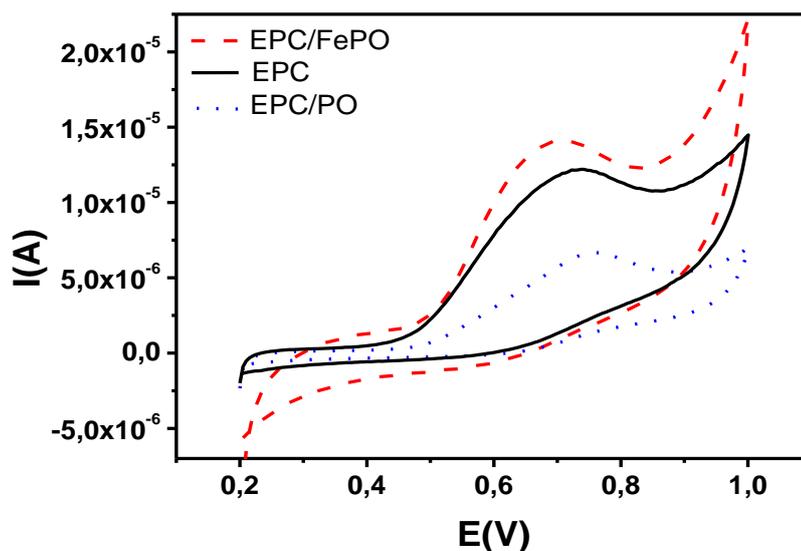
Ces analyses ont été reprises avec EPC/PO et EPC/FePO et les résultats obtenus sont présentés à la figure 27.



**Figure 27** : Signaux de voltammétrie cyclique du rouge Congo  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> enregistrés dans du tampon phosphate  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> sur (a) EPC/PO et (b) EPC/FePO à pH non ajusté (6,6) ;  $V = 50$  mV/s ; 50 cycles.

Sur EPC/PO (figure 27.a), dès le premier balayage, un signal irréversible centré à 0,7V qui s'annule au deuxième balayage est également enregistré. La présence du matériau brut à la surface de l'électrode ne favorise pas l'accumulation du rouge Congo. À partir du 10<sup>ième</sup> cycle, on note une augmentation du courant capacitif dû à la mauvaise conductibilité de l'électrode.

Dans le cas de EPC/FePO (figure 27.b), un comportement similaire à celui des deux électrodes précédentes est observé. Afin de comparer les comportements observés sur chaque matériau, la superposition de leurs premiers voltammogrammes a été réalisée (figure 28).



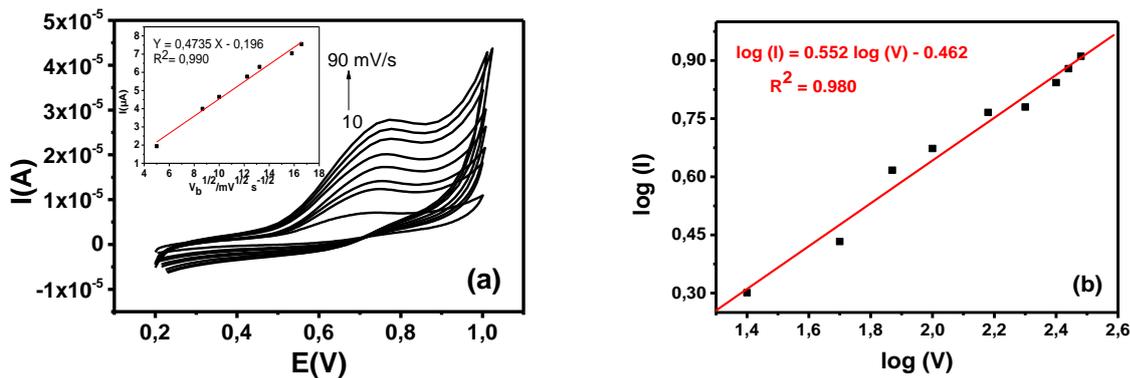
**Figure 28 :** Signaux de voltammétrie cyclique du rouge Congo  $5.10^{-4}$  mol.L $^{-1}$  enregistrés dans une solution du tampon phosphate  $10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ , à pH non ajusté (6,6) ;  $V = 50$  mV/s ; pour EPC, EPC/PO, EPC/FePO.

Les pics apparaissent à 0,761V, 0,742V et 0,702V avec des intensités de 3,10, 5,13 et 6,32  $\mu$ A respectivement pour EPC/PO, EPC et EPC/FePO. Comparé à EPC, le signal obtenu sur EPC/PO est moins intense. En effet, le matériau PO a une faible conductibilité, ce qui justifie le résultat obtenu. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'augmentation du potentiel de pic. Dans le cas de EPC/FePO, il y'a un accroissement de l'intensité du courant de pic. Ceci est dû à la présence de l'oxyde de fer qui apporte de nouveaux sites actifs, facilitant l'adsorption du rouge Congo à la surface de l'électrode. En effet, le rouge Congo est facilement adsorbé à la surface de l'électrode en présence des nanoparticules d'oxydes de fer. Une diminution du potentiel de pic de 40 mV (gain d'énergie) est observée, ce qui montre que la présence des nanoparticules d'oxyde de fer facilite l'oxydation du RC. Des résultats similaires ont été obtenus par Shetti et al. lors de leurs travaux portant sur la détection électrochimique du rouge Congo sur une électrode de carbone vitreux modifiée par l'oxyde de graphène [32].

Pour la suite des analyses, seule l'électrode EPC/FePO sera utilisée car comparé aux deux autres, elle a montré une bonne affinité avec l'analyte en solution. En outre, comme dit plus haut, le rouge Congo possède plusieurs groupements aromatiques ce qui rend difficile sa détection électrochimique.

### III.4.2. Influence de la vitesse de balayage

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage a été réalisée afin de déterminer le mécanisme qui gouverne la réaction électrochimique. Pour y parvenir, la vitesse de balayage est variée entre 10 et 90 mV/s dans une solution de RC  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> en milieu tampon phosphate (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) à pH non ajusté (6,6). La figure 29 présente des résultats obtenus lors de cette étude.



**Figure 29 :** Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité du courant de pic du rouge Congo dans une solution de tampon phosphate 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (a) sur EPC/FePO ( $V = 10-90$  mV/s), pH non ajusté (6,6) ; en Inset tracé de l'intensité du courant de pic anodique en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ; (b) tracé de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(V)$ .

De l'examen de la figure 29.a, comme attendu, l'intensité du courant de pic croît avec la vitesse de balayage du fait de l'augmentation du gradient de concentration du RC entre la solution et la surface de l'électrode. La figure en inséré présente l'évolution de l'intensité du courant de pic avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Le coefficient de corrélation linéaire de la droite  $I_{pa} = f(V_b^{1/2})$  est proche de l'unité ( $R^2 = 0,98$ ) : ceci serait la preuve que le processus de transfert électronique à la surface de l'électrode est gouverné par la diffusion. De plus, le tracé de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(V)$  (figure 29.b) est linéaire avec une pente de 0,552, ce qui confirme que le mode de transport du RC prédominant durant la réaction électrochimique est la diffusion. Cette tendance est généralement observé lorsque le processus d'adsorption est associé au processus de transfert d'électron à la surface de l'électrode [154]. Le coefficient de diffusion calculé à partir de l'équation de Randles-Sevick (équation (16)) est de  $2,381 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette valeur est du même ordre que celle obtenue par Iwunze ( $1,721 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) lors de ses travaux portant sur l'électroanalyse du rouge Congo avec une électrode de carbone vitreux [158]. Au vu des résultats obtenus, le matériau synthétisé peut servir à la construction d'un

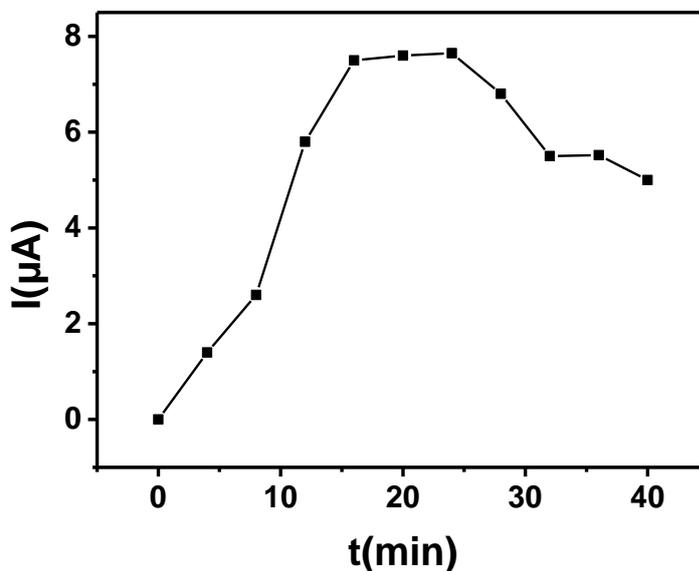
capteur efficace pour la détection électrochimique du rouge Congo. La valeur du coefficient de transfert de charge calculé en utilisant l'équation de Laviron (équation (14)) est de 0,862.

### III.4.3. Optimisation des paramètres de détection du rouge Congo par VID

Des manipulations préliminaires ont permis de mettre en œuvre la meilleure stratégie permettant une détection efficace du RC par VID. Deux techniques ont été envisagées. La première consistait à réaliser la détection de l'analyte (enregistrement du signal électrochimique) dans le milieu où il a été accumulé. La seconde consistait à accumuler l'analyte dans un milieu suivi de sa détection dans un autre milieu. Avec la deuxième approche, une variation significative des intensités des signaux était observée d'une expérience à l'autre. Pour éviter cette contrainte, la méthode d'accumulation-détection dans le même milieu a été utilisée. Les études conduites concernaient alors les influences du temps d'accumulation, du pH de la solution électrolytique, de la concentration du colorant et l'effet de quelques ions interférents.

#### III.4.3.1. Influence du temps d'accumulation

Le temps d'accumulation a été varié entre 0 et 40 min. La concentration du RC dans la solution d'accumulation quant à elle a été maintenue à  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. La figure 30 illustre les résultats obtenus.



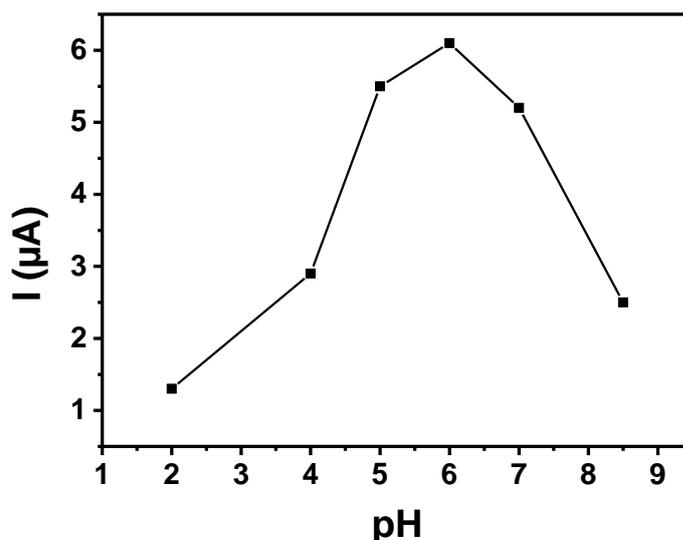
**Figure 30 :** Influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation du rouge Congo  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dans une solution de tampon phosphate  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> avec EPC/FePO à pH = 6,6.

À l'examen de cette figure, on note une croissance du courant de pic entre 0 et 15 min, suivie d'une constance entre 15 et 20 min et enfin une légère décroissance jusqu'à 40 min. La croissance est due à une accumulation des quantités de plus en plus importantes du RC sur les sites de fixation du matériau [31, 159, 160]. Le maximum traduit une saturation de ces sites et la diminution progressive de l'intensité du courant serait liée à la désorption de certaines molécules de l'analyte au sein de la solution.

Le temps nécessaire pour que la quasi-totalité des sites de fixation de EPC/FePO soient occupés est de 15 min. C'est cette valeur qui a été retenue pour la suite des manipulations.

### III.4.3.2. Étude de l'influence du pH

La charge du rouge Congo (pKa autour de 4) peut être modifiée en faisant varier le pH de la solution, ce qui peut entraîner une modification de la capacité d'adsorption du matériau, avec un effet significatif sur l'intensité du courant. Le pH de la solution a été varié entre 2 et 8,5. La figure 31 présente l'évolution de l'intensité du courant de pic en fonction du pH.



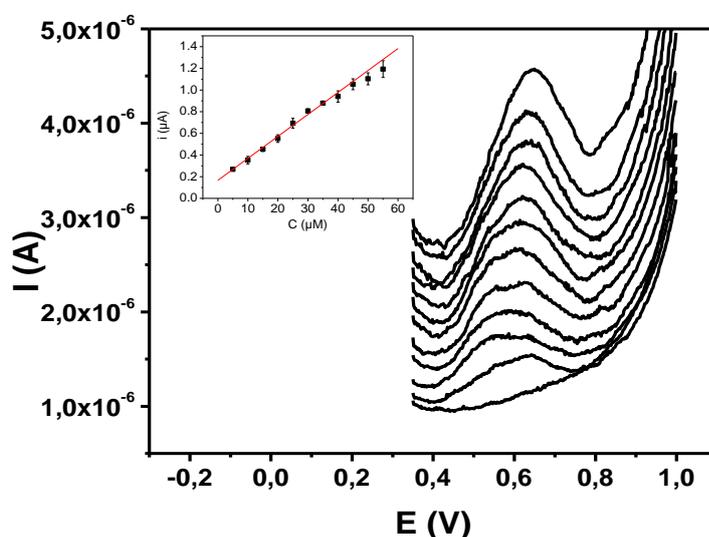
**Figure 31** : Influence du pH sur l'intensité du courant de pic du rouge Congo  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , + tampon phosphate  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , temps d'accumulation 15 min, pH compris entre 2 et 8,5.

Au regard de cette figure, les intensités de courant les plus élevées sont comprises entre les pH 5 et 7. Dans les solutions basiques (pH > 7) ou très acides (pH < 5), les courants de pic sont très faibles. Ce résultat est probablement dû à de fortes répulsions électrostatiques observées entre le rouge Congo et le matériau. En effet, FePO et le rouge Congo sont tous deux chargés positivement en milieu très acide, résultant de la protonation des groupes hydroxyles présents à la surface du matériau FePO, de la protonation des groupes aminés et de la

neutralisation des groupements sulfonates de l'analyte [161]. En outre, FePO et RC sont tous deux chargés négativement en milieu basique en raison de la déprotonation des groupes fonctionnels. Le pic le plus élevé a été observé à pH 6. Des résultats similaires ont été obtenus par Farias et al. lors de leurs travaux portant sur l'adsorption du rouge Congo par une amine fonctionnalisée [161]. Le pH 6 a ainsi été retenu pour la suite des travaux.

#### III.4.4. Influence de la concentration du rouge Congo : droite de calibration

Après optimisation des paramètres de détection du rouge Congo, la droite de calibration a été tracée dans le domaine de concentrations allant de 5 à 55  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  dans de l'eau déionisée. La figure 32 présente les résultats obtenus.



**Figure 32 :** Signaux en VID du rouge Congo, obtenus aux différentes concentrations molaires (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) dans du tampon phosphate 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  à pH 6 ; temps d'accumulation 15 min. En inséré : tracé de l'intensité du courant de pic en fonction de la concentration dans l'eau déionisée.

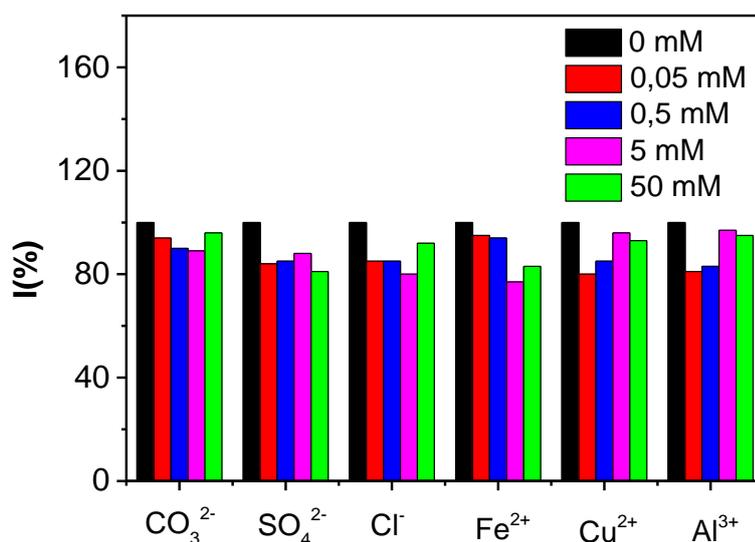
L'évolution de l'intensité du courant de pic va dans le même sens que le gradient de concentration qui augmente avec la concentration de l'analyte à l'électrode. La courbe montrant l'évolution de l'intensité du courant de pic en fonction de la concentration donne une droite d'équation  $I = 0,02C + 0,18$  (Figure 32 en inséré), avec un coefficient de corrélation linéaire proche de l'unité (0,99). Ce résultat indique que l'intensité du courant de pic est proportionnelle à la concentration du rouge Congo dans l'intervalle de concentrations utilisée. La limite de détection déterminée pour un rapport signal/bruit de fond égal à 3, est de  $2,8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Cette limite de détection est similaire à celle obtenue ( $2,4 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>) par Shetti et al. lors de leurs travaux portant sur la détection électrochimique du rouge Congo, utilisant l'électrode de carbone vitreux modifiée par l'oxyde de graphène [32]. Ce résultat montre que le capteur élaboré peut être appliqué à la détection du rouge Congo dans les milieux contaminés.

### III.4.5. Détection du rouge Congo en présence d'ions interférents et application dans les milieux réels

#### III.4.5.1. Détection du rouge Congo en présence de quelques ions interférents

Des quantités variables de sels d'anions métalliques (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et de cations métalliques (FeSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) ont été ajoutées dans des solutions de rouge Congo 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Les voltamogrammes ont été enregistrés dans les conditions optimales. Les résultats obtenus sont représentés à la figure 33.



**Figure 33 :** Taux de variation du courant de pic enregistré sur EPC/FeOP en présence d'ions interférents introduits à différentes concentrations, temps d'accumulation 15 min ; pH 6 ; solution électrolytique : rouge Congo  $5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, + tampon phosphate  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>.

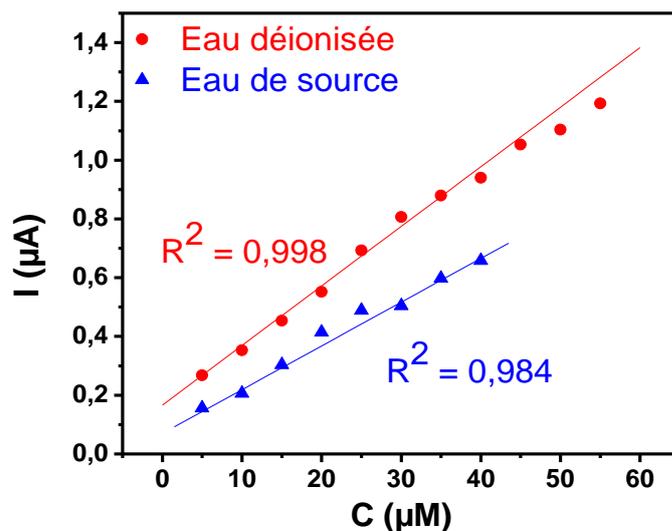
Les résultats montrent que ces anions ont une influence sur l'intensité du courant de pic. Pour des concentrations de Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> égales à celle du rouge Congo, le courant décroît de 15%, 16% et 6% respectivement. La même tendance est observée pour des concentrations 10 fois supérieures à celle du RC. Pour des concentrations 100 fois plus élevées que celle du RC, le courant décroît de 20% pour Cl<sup>-</sup> et 12% pour SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et 11% pour CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Quand on augmente la concentration des ions, il est très probable que l'interférence avec le RC soit plus

importante c'est-à-dire que la réduction du courant de pic du RC soit plus grande. Pour des concentrations 1000 fois supérieures à celle du RC, le courant décroît de 8% pour  $\text{Cl}^-$ , 19% pour  $\text{SO}_4^{2-}$  et 4% pour  $\text{CO}_3^{2-}$ . La présence des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution diminue faiblement le signal du RC. Pour ce qui est des cations, pour des concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  égale à celle du rouge Congo, le courant décroît de 5%, 20% et 19% respectivement. Et pour des concentrations 10 fois supérieure à celle du RC, il décroît de 6%, 15% et 17% pour  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  respectivement. Pour des concentrations 100 fois supérieures à celle du RC, le courant décroît de 23% pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 4% pour  $\text{Cu}^{2+}$  et 3% pour  $\text{Al}^{3+}$ . Pour des concentrations 1000 fois plus élevées que celle du RC, le courant décroît de 17% pour  $\text{Fe}^{2+}$ , 7% pour  $\text{Cu}^{2+}$  et 5% pour  $\text{Al}^{3+}$ . Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne perturbent pas fortement l'intensité du courant de pic autant pour des concentrations égale à celle du RC ou égale à 10 fois celle du RC. La présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  ne perturbent pas fortement l'intensité du courant de pic pour des concentrations égale à 100 ou 1000 fois celle du RC. Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  interfèrent moins que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  aux concentrations 10 fois plus élevé que celle du rouge Congo. Le phénomène inverse est observé pour des concentrations égales à 100 fois et égale à 1000 fois celle du rouge Congo où la plus grande interférence est observée avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

L'étude de l'interférence des ions indique une variation négligeable de l'intensité du courant de pic. Le capteur élaboré est donc très peu influencé par la présence d'ions interférents et peut alors être appliqué efficacement pour des analyses en milieu réel.

#### **III.4.5.2. Application dans les milieux réels**

Une électrode nouvellement élaborée ne saurait être utilisée judicieusement si l'on ne l'applique pas dans un milieu réel. C'est ainsi que EPC/FePO a été utilisée pour une application dans une eau de source polluée artificiellement par le rouge Congo et dont les caractéristiques physico-chimiques à savoir le pH et la conductivité sont respectivement de 6,34 et 126  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Dans des conditions similaires à celles mises en œuvre dans le cas de l'eau déionisée dont les paramètres physicochimiques sont consignés dans le tableau XI (confère paragraphe III.2.7), une droite de calibration a été construite.



**Figure 34** : Droite de calibration enregistrée sur EPC/FePO en milieu  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  tampon phosphate (pH 6), aux différentes concentrations molaires (0,5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ), temps d'accumulation 15 min.

Les résultats obtenus montrent une bonne linéarité entre l'intensité de courant et la concentration de l'analyte avec un coefficient de corrélation linéaire de 0,988 (eau de source). La limite de détection (déterminée comme précédemment) est de  $8,2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette limite de détection est plus élevée que celle obtenue dans l'eau déionisée, sans doute à cause de la présence des ions interférents.

Au terme de cette partie qui portait sur l'électroanalyse de trois colorants anioniques, il apparaît que les capteurs élaborés avec les matériaux synthétisés ont permis de détecter efficacement ces trois colorants (le méthylorange, le rouge Alizarin et le rouge Congo) avec des limites de détection comparables à celles déjà obtenues dans la littérature. Les électrodes ainsi élaborées ont été appliquées dans un domaine innovant qui est le stockage d'énergie.

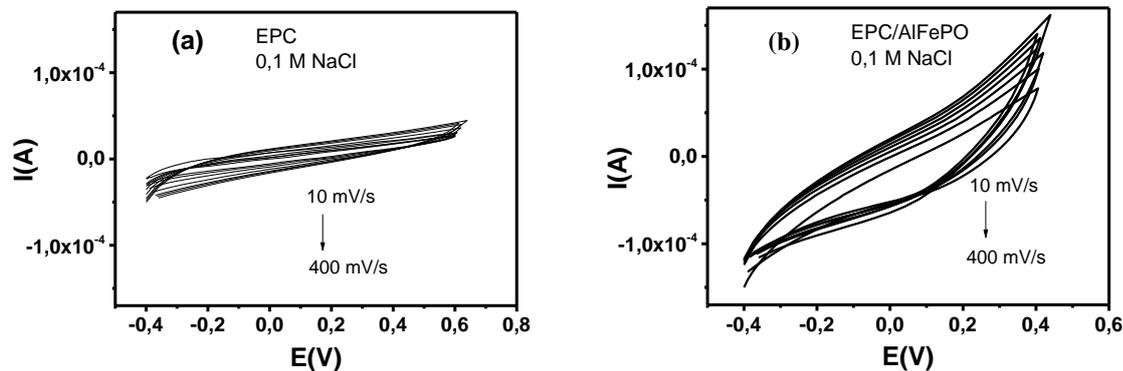
### III.5. Applications des nanomatériaux pour le stockage de l'énergie

L'utilisation des dispositifs de stockage d'énergie électrique est nécessaire dans de nombreuses applications : télécommunication, sauvegarde mémoire, véhicules électriques et hybrides. Les spécifications auxquelles doivent répondre ces dispositifs sont le plus souvent données en termes de poids, d'encombrement, de durée de vie, de coût initial ainsi qu'en termes de puissance maximale (en W), et d'énergie stockée (en W.h) [32].

### III.5.1. Influence de la vitesse de balayage dans une solution d'électrolyte

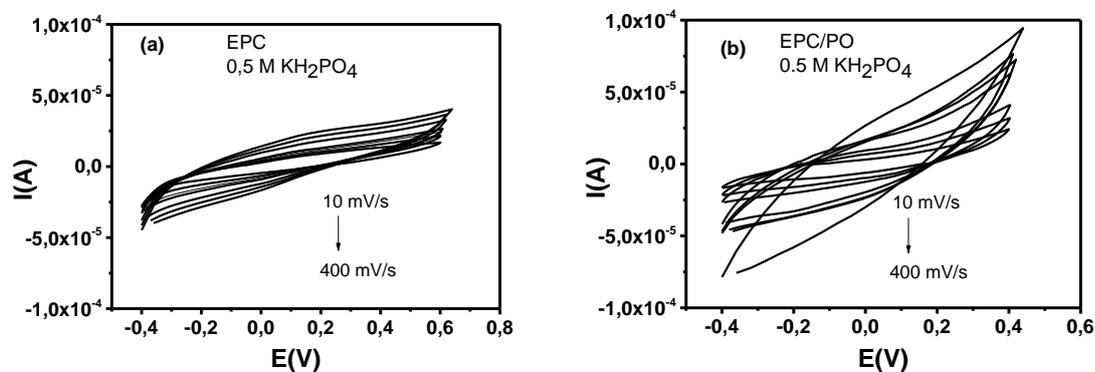
En vue d'évaluer les propriétés capacitives des matériaux synthésés, l'étude de l'influence de la vitesse de balayage a été faite dans différentes solutions électrolytiques. Cette étude avait pour but de déceler la solution électrolytique où le matériau à une grande capacité d'adsorption. Pour cela, les signaux de voltammétrie cyclique ont été enregistrés dans des solutions de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, NaNO<sub>3</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en milieu TP 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et NaNO<sub>3</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en milieu TP 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

L'étude a commencé avec NaCl. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 35.



**Figure 35 :** Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur (a) EPC et (b) EPC/AlFePO dans une solution de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, vitesse de balayage (10-400 mV/s).

Dans la solution de NaCl, EPC/AlFePO a une capacité d'échange d'ions plus grande que EPC au regard des résultats obtenus. Les analyses ont également été faites avec EPC/FePO et EPC/AIPO et les mêmes résultats ont été obtenus. Les nanomatériaux élaborés ont une capacité d'échange d'ions légèrement supérieure à celle de EPC dans le NaCl. L'analyse s'est poursuivie avec KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 36.

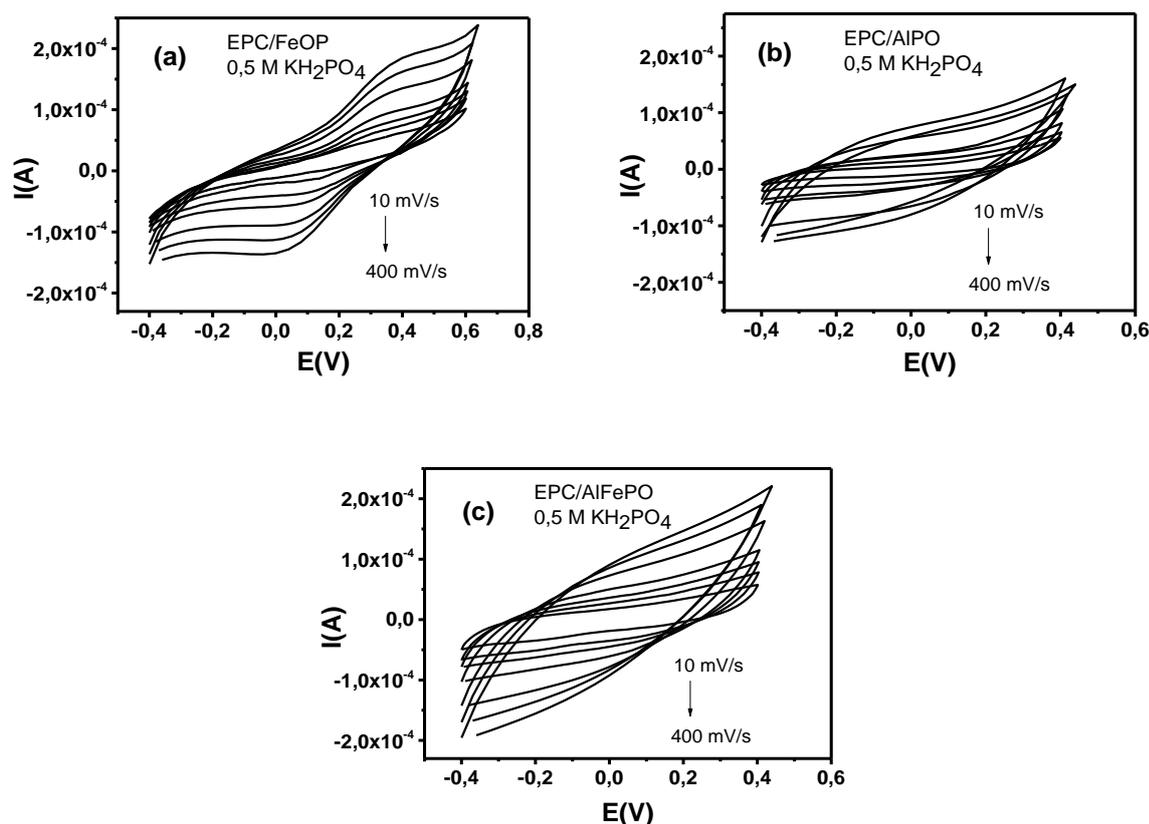


**Figure 36 :** Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC dans une solution de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, vitesse de balayage (10-400 mV/s).

À l'observation de la figure 36.a, les voltammogrammes sont presque plats indiquant une faible conductivité de l'électrode. Aucun pic d'oxydation ou de réduction n'y est visible. Il ne s'y produit donc aucune réaction faradique. Ce résultat indique pour une double couche électrique, le comportement capacitif idéal de l'électrode utilisée [33]. En effet, les ions sont principalement adsorbés à la surface de l'électrode du fait des interactions coulombiennes et non des réactions d'oxydation et de réduction électrochimiques [35]. Le faible courant capacitif des premiers balayages indique une bonne capacité de double couche électrochimique à la surface de l'électrode utilisée [33, 35].

Lorsqu'on passe à EPC/PO (figure 36.b), le voltammogramme est presque plat et augmentent légèrement avec la vitesse de balayage. Ceci traduit une légère adsorption des ions à la surface de l'électrode EPC/PO.

Cette analyse a été reproduite avec EPC/FePO, EPC/AlPO et EPC/AlFePO comme le montre la figure 37.

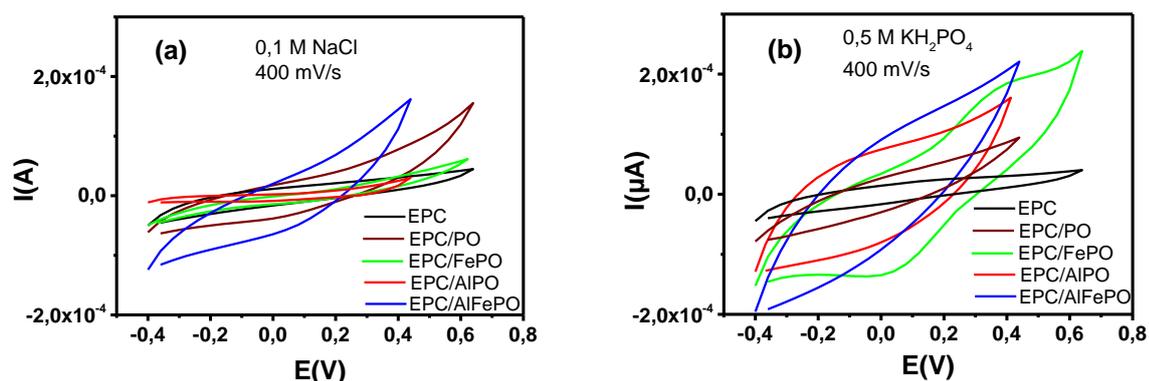


**Figure 37 :** Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur les différentes électrodes dans une solution de  $KH_2PO_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>, vitesse de balayage (10-400 mV/s) sur (a) EPC/FePO, (b) EPC/AlPO, (c) EPC/AlFePO ; vitesse de balayage 10-400 mV/s.

Le phénomène observé sur EPC/PO est plus accentué sur EPC/AlPO et bien plus avec EPC/AlFePO. La présence de l'aluminium dans le nanomatériau facilite l'accès des ions à la surface de l'électrode. Cette déviation peut être associée à la forte résistivité de la solution électrolytique. Il est connu que l'augmentation de la surface des voltammogrammes cycliques indique une bonne capacité d'adsorption à la surface de l'électrode [162]. Dans la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , EPC/AlFePO (figure 37.c) est l'électrode qui a la meilleure résistance interne et donc, une plus grande capacité d'électrosorption. La littérature révèle d'ailleurs que les matériaux composites à base d'aluminium ont une bonne réactivité en milieu air humide/eau en générant de l'hydrogène et de la chaleur [41, 42].

EPC/FePO, par contre, réagit différemment (figure 37.a). Des pics d'oxydation et de réduction sont observés montrant ainsi que le nanomatériau FePO est électroactif vis-à-vis des ions potassium et dihydrogénophosphate contenus dans la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Ces pics impliquent aussi les propriétés pseudocapacitives de cette électrode. Le terme pseudocapacité est souvent utilisé pour décrire le comportement électrochimique des matériaux d'électrodes dans une solution d'électrolyte [163]. En effet, la pseudocapacité est influencée par les groupements fonctionnels présents à la surface du nanomatériau d'oxydes de fer qui facilitent les réactions rédox [34].

Par la suite, les signaux obtenus sur les différentes électrodes dans  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $400 \text{ mV/s}$  ont été superposés. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 38.

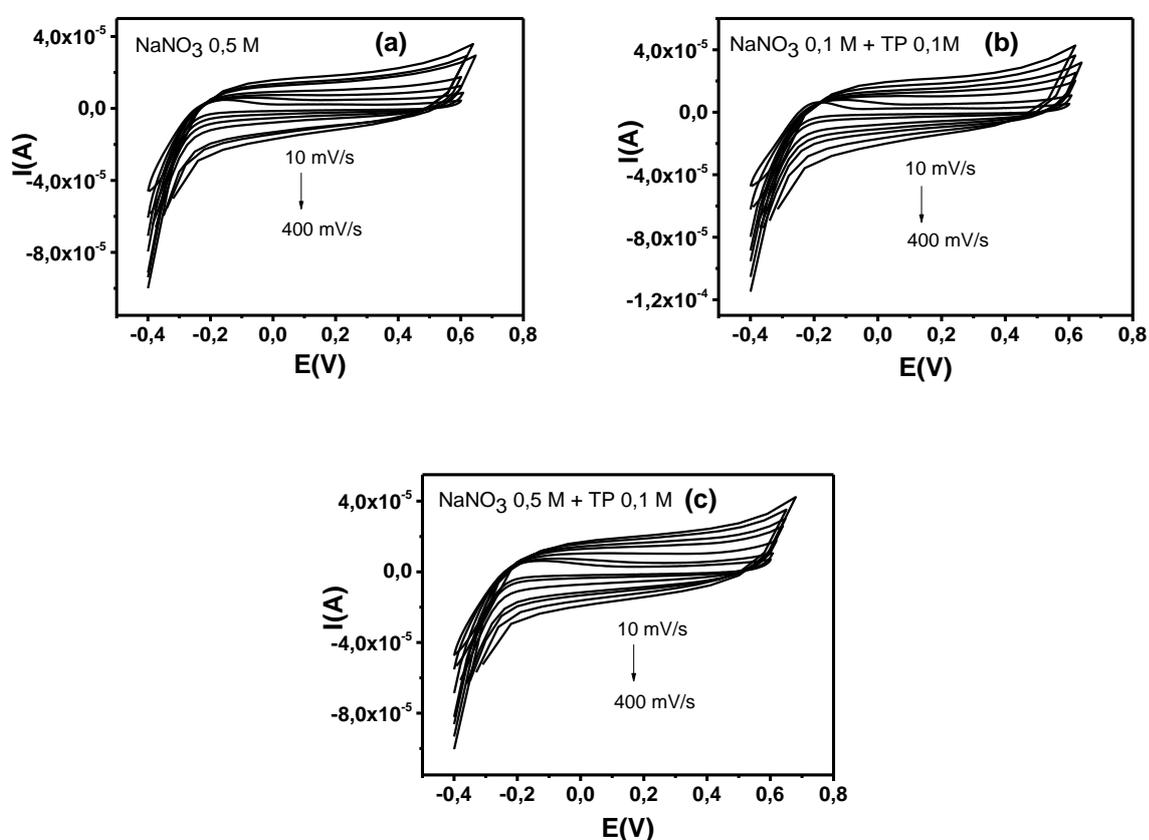


**Figure 38 :** Superposition des courbes obtenues dans différentes solutions à  $400 \text{ mV/s}$  dans (a)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ , (b)  $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ .

De l'analyse de ces courbes, il ressort que les signaux obtenus dans la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ont une forme plus ovale que celles obtenus avec  $\text{NaCl}$ . Ce résultat est dû à la grande

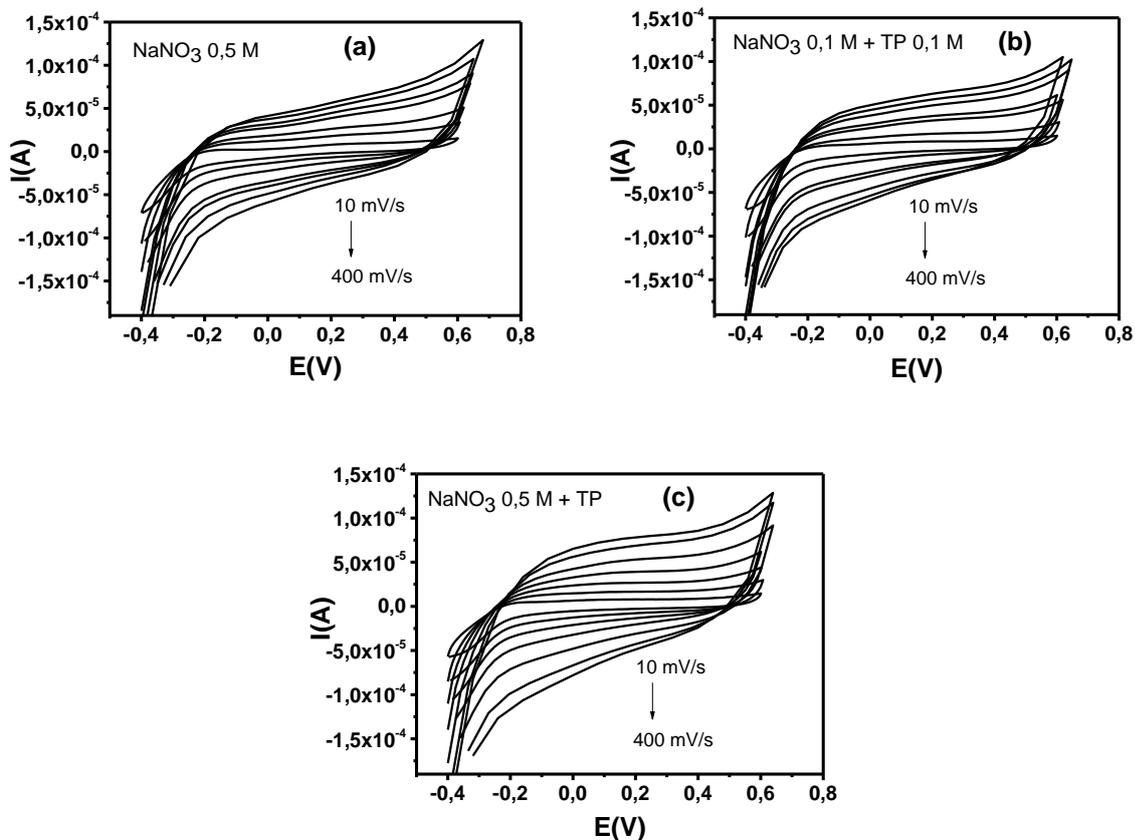
conductivité de la solution  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  qui facilite la mobilité des ions en solution. Pour toutes les électrodes, la forme ovale des voltammogrammes augmente avec la vitesse de balayage. En effet, la diffusion des espèces à la surface de l'électrode est proportionnelle à la vitesse de balayage [164]. EPC/AlFePO est l'électrode qui a une plus grande capacité d'adsorption dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La même étude a été faite dans une solution de sodium nitrate associé au tampon phosphate  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les signaux obtenus sur les différentes électrodes modifiées sont présentés aux figures 39, 40, 41, 42 et 43.



**Figure 39 :** Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC dans (a)  $\text{NaNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ; (b)  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + TP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; (c)  $\text{NaNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  + TP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; vitesse de balayage 10-400 mV/s.

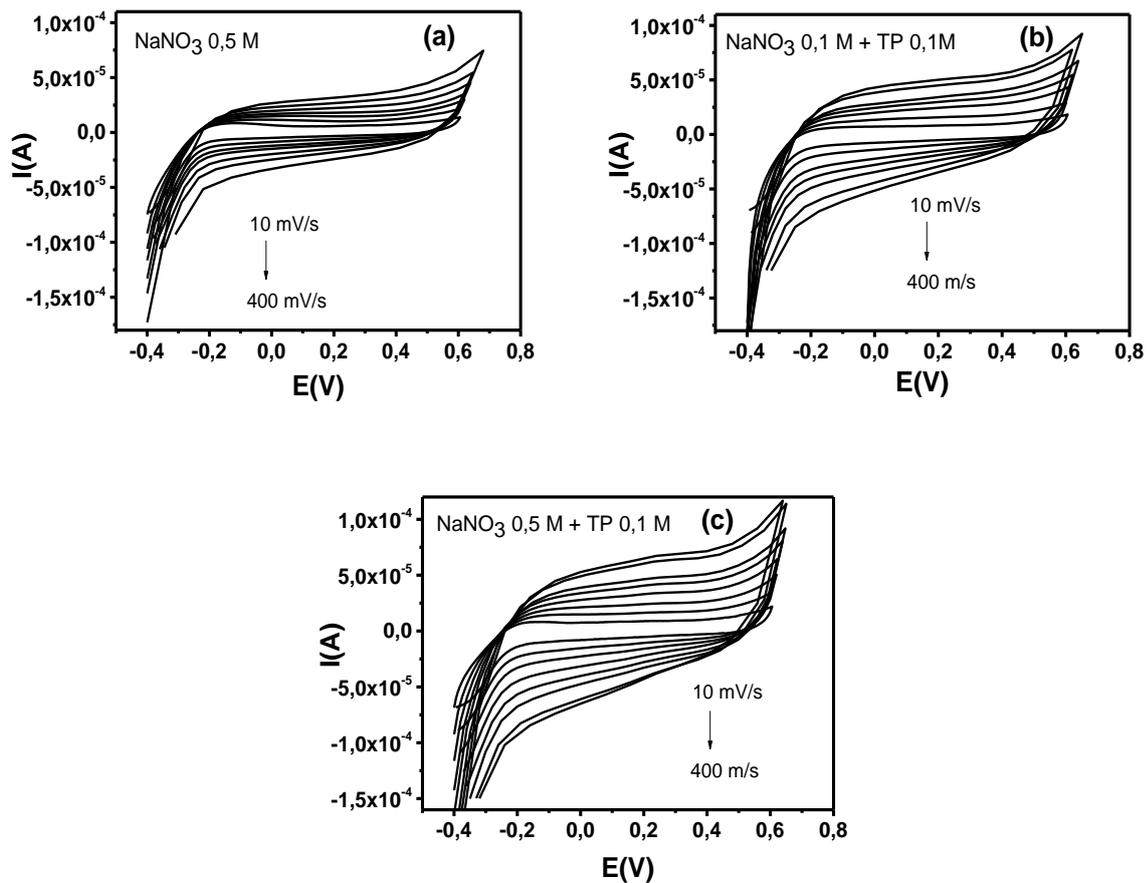
Au regard de cette figure 39, les voltammogrammes obtenus sur EPC sont en forme rectangulaire dans toutes les solutions électrolytiques. Une augmentation de la forme des voltammogrammes au fur et à mesure qu'on effectue les balayages est observée traduisant l'adsorption des ions à la surface de l'électrode.



**Figure 40 :** Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC/FePO dans (a)  $\text{NaNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ; (b)  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + TP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; (c)  $\text{NaNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  + TP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; vitesse de balayage 10-400 mV/s.

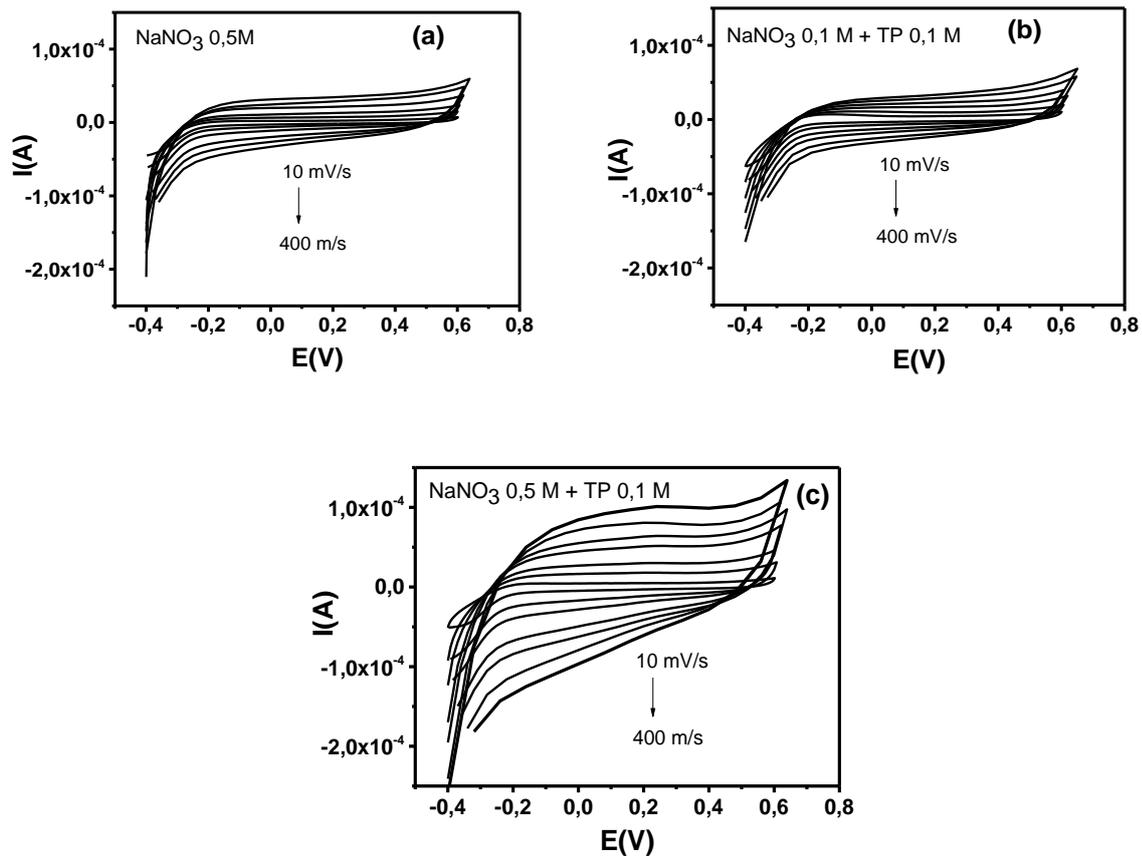
Pour ce qui est de EPC/FePO (figure 40), les courbes obtenues ont une forme plus ovale lorsqu'on ajoute du tampon phosphate. Cette forme est d'autant plus accentuée que la solution de nitrate de sodium est concentrée ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le tampon phosphate a donc pour rôle de faciliter la mobilité des ions à la surface de l'électrode. Ce qui rend les voltammogrammes plus ovales. L'augmentation de la forme des voltammogrammes avec la concentration des sels montre que l'électrode a une grande capacité d'électro sorption et un haut niveau de saturation [32].

La figure 41 est le résultat des voltammogrammes multicycliques obtenus sur EPC/AlPO.



**Figure 41** : Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC/AlPO dans (a)  $\text{NaNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ; (b)  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + TP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; (c)  $\text{NaNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  + TP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; vitesse de balayage 10-400 mV/s.

Aux grandes vitesses, les courbes de voltammétrie cyclique montrent une déviation de la forme ovale à la forme rectangulaire ; cette déviation peut être considérée comme le résultat de la résistivité inhérente de la solution de sel [33]. Aucun pic et par conséquent aucune réaction faradique n'est observé, indiquant ainsi une bonne conduite de la capacité de double couche électrique pour l'électrode utilisée [33]. Il est à noter que la forme rectangulaire du voltammogramme est d'autant plus prononcée que la solution de nitrate de sodium est ajoutée à celle du tampon phosphate certainement du fait de la bonne conductivité de la solution [33]. Par la suite, cette analyse a été reprise avec EPC/AlFePO comme le montre la figure 42.

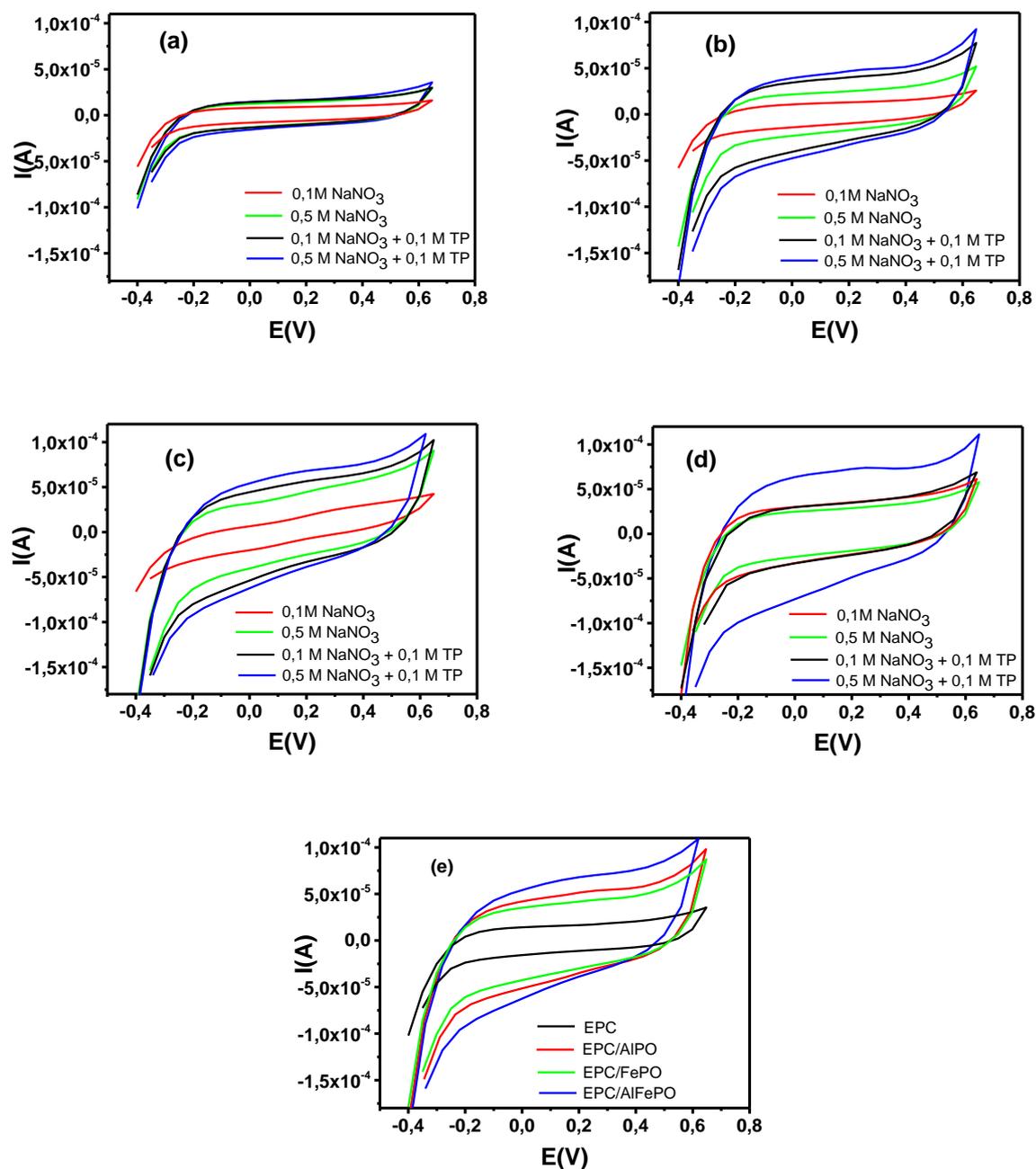


**Figure 42 :** Signaux de voltammétrie cyclique obtenus sur EPC/AlFePO dans (a)  $\text{NaNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , (b)  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + TP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; (c)  $\text{NaNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  + TP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; vitesse de balayage 10-400 mV/s.

Une augmentation de la forme rectangulaire des voltammogrammes avec la vitesse de balayage comme pour les électrodes précédentes est observé. Cependant, cette augmentation est plus accentuée dans la solution de nitrate de sodium  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu tampon phosphate  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui lui confère une meilleure conductivité et une meilleure résistance interne comparé aux autres [162].

Pour toutes les électrodes modifiées, on constate que les signaux obtenus dans le mélange sodium nitrate et tampon phosphate ont des formes rectangulaires certainement du fait de la bonne conductivité de la solution, ce qui indique que la solution électrolytique  $\text{NaNO}_3$  en milieu TP a une bonne capacité d'adsorption à la surface de l'électrode. La nature symétrique de la double couche électronique à l'interface électrode-électrolyte indique que l'adsorption pourrait être réversible [162].

Pour mieux élucider ce phénomène, les courbes obtenues sur les différentes électrodes et dans les différentes solutions électrolytiques ont été superposées. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 43.



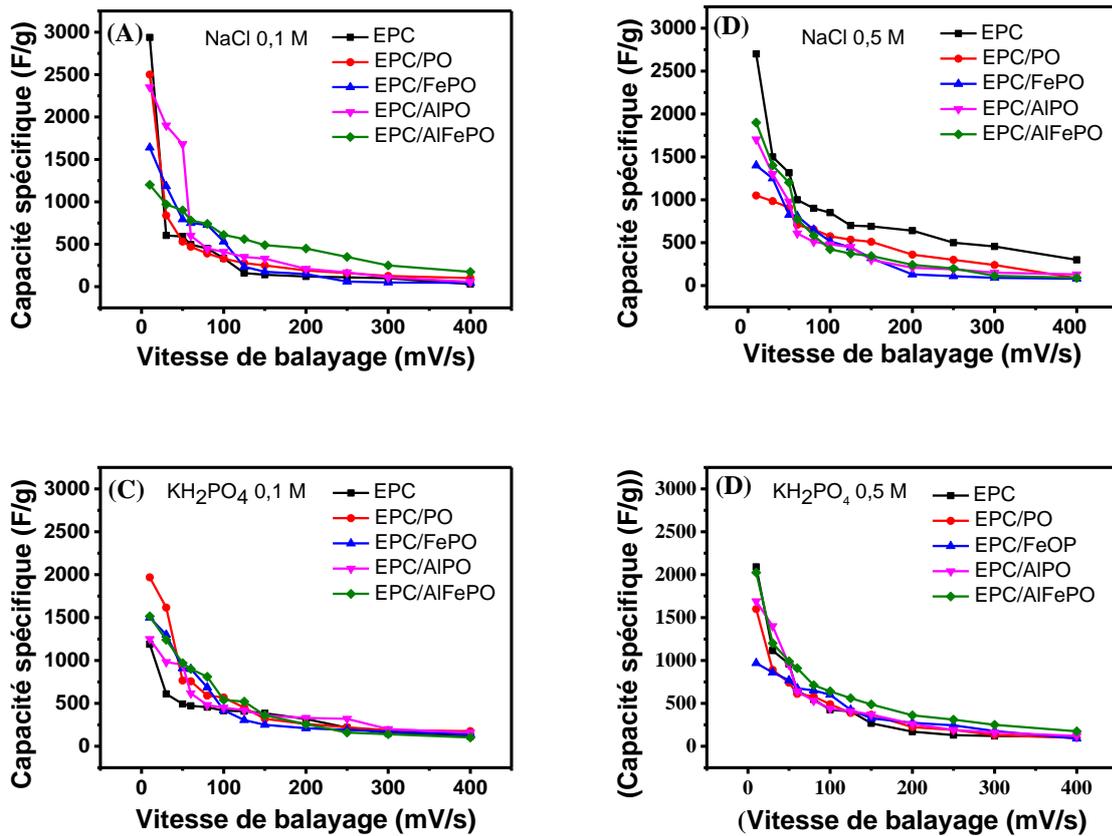
**Figure 43 :** Signaux de voltammétrie cycliques enregistrés sur les différentes électrodes modifiées et dans les différentes solutions électrolytiques pour (a) EPC, (b) EPC/FePO, (c) EPC/AIPO, (d) EPC/AIFePO et (e) Superposition des signaux obtenus à 400 mV/s dans 0,5 mol.L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> en milieu tampon phosphate 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Au regard de cette figure, il ressort que sur EPC (figure 43.a) les voltammogrammes sont presque plats. Lorsqu'on passe à EPC/FePO, les voltammogrammes ont une forme rectangulaire dû à la présence des nanoparticules de fer sur le matériau [162]. Ce même phénomène est observé sur EPC/AlPO et encore plus sur EPC/AlFePO. La présence des nanoparticules d'oxydes mixtes facilite l'accès des ions à la surface de l'électrode. Excepté la courbe obtenue sur EPC, celles obtenues sur les autres électrodes dans les solutions contenant du tampon phosphate ont des formes rectangulaires. Tous les matériaux d'électrode ont une symétrie par rapport à l'axe des abscisses indiquant une grande réversibilité du processus. Pour toutes les électrodes, on n'observe aucun pic d'oxydation ou de réduction, ce qui implique que l'adsorption des ions à la surface de l'électrode dépend principalement des forces coulombiennes et non des réactions rédox [162].

En somme, une comparaison par voltammétrie cyclique des électrodes modifiées plongeant dans une solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a révélé que AlFePO possède une plus grande capacité d'adsorption.  $\text{NaNO}_3$  s'est avéré être un meilleur électrolyte que  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en terme de conductivité, un paramètre important dans la synthèse des piles. Les nanomatériaux synthétisés ont la capacité d'accumuler progressivement les ions. Ils ont donc une bonne capacité d'électro-sorption ionique, ce qui suggère une capacité spécifique élevée qui mérite d'être évaluée.

### **III.5.2. Capacité spécifique des différents nanomatériaux synthétisés**

Les valeurs de capacité spécifiques des électrodes élaborées, qui fournissent un moyen efficace dans la détermination des performances des matériaux des électrodes, ont été calculées. La voltammétrie cyclique (VC) a été utilisée pour évaluer le potentiel des matériaux et des capacités spécifiques ont été estimées à partir des courbes de voltammétrie cyclique obtenues en faisant varier la vitesse de balayage selon l'équation 10 (voir chapitre 2). Les valeurs obtenues ont été utilisées pour tracer les courbes de la figure 44 qui affiche les profils VC de l'électrode utilisée pour toutes les mesures.



**Figure 44 :** Capacité spécifique des différents matériaux d'électrodes dans les différentes solutions électrolytiques pour (A)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl, (B)  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl, (C)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et (D)  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

En général, la capacité spécifique est grande aux faibles vitesses de balayage à cause de la diffusion facile des espèces de la solution vers la surface de l'électrode et de la surface interne d'adsorption des ions qui est réduite [35] ; c'est la raison pour laquelle cette capacité a été évaluée à  $10 \text{ mV/s}$ . Le tableau XVIII présente les valeurs de la capacité spécifique des différents matériaux d'électrodes.

**Tableau XVIII :** Valeurs de la capacité spécifique (F/g) des différents matériaux d'électrodes.

Solution / Électrode	NaCl	NaCl	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$
	$0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
EPC	2939	2700	1189	2090
EPC/PO	2500	1050	1670	1600
EPC/FePO	1640	1400	1500	969
EPC/AIPO	2350	1703	1250	1690
EPC/AIFePO	1200	1900	1515	2025

Le constat est que les valeurs des capacités spécifiques sont plus grandes sur EPC dans toutes les solutions exceptée  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Sur les matériaux modifiés, EPC/PO a une bonne valeur de la capacité spécifique dans  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  alors que dans  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  la grande valeur est attribuée à EPC/AlFePO. Ce dernier a une grande capacité spécifique c'est-à-dire une bonne résistance interne. Lorsqu'on passe à la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , EPC/PO a la plus grande valeur de la capacité spécifique alors qu'à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , EPC est directement suivi de EPC/AlFePO. Dans la solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , EPC/AlFePO est l'électrode modifiée qui a la meilleure valeur de la capacité spécifique c'est-à-dire une bonne résistance interne également. La capacité spécifique des électrodes modifiées (EPC/FePO, EPC/AlPO, EPC/AlFePO) est supérieure à celle de EPC. Ceci est due à la présence du modifiant qui augmente la surface spécifique du nanomatériau et la résultante est l'augmentation de la résistance interne, tout ceci passant par une amélioration de la performance de la capacité électrochimique [33]. Les nanoparticules stabilisées à la surface du matériau peaux d'oranges améliorent la capacité spécifique du fait de la grande conductivité de ces dernières [33]. L'apport des nanoparticules accroît la conductivité et le résultat est l'amélioration du transport des ions de la solution vers la surface de l'électrode, et par conséquent une augmentation de la capacité spécifique. Les électrodes ainsi élaborées ont une bonne résistance interne c'est-à-dire une capacité spécifique élevée. Ils peuvent donc être de bons matériaux pour la fabrication des piles à combustibles.

L'industrie du transport s'arrime de nos jours à l'utilisation des piles à combustibles. Ces matériaux d'électrodes peuvent donc être utilisés comme matériaux prometteurs dans ce domaine.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour but la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer et/ou d'aluminium à l'aide de peaux d'orange et de l'utilisation de ces derniers pour l'élaboration des électrodes en vue de l'électroanalyse de quelques colorants anioniques, suivie de l'évaluation des propriétés capacitatives de ces nanomatériaux.

La synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de fer et/ou d'aluminium à base des peaux d'orange a été réalisée en stabilisant à la surface des peaux d'orange ces nanoparticules. La caractérisation par spectroscopie IRTF, SEM et ATG a permis de confirmer la présence des oxydes métalliques sur les peaux d'orange. Ces nanomatériaux ont été utilisés comme modifiants d'électrodes à pâte de carbone. Les électrodes obtenues (EPC/FePO, EPC/AIPO et EPC/AlFePO) montrent une bonne stabilité mécanique et un domaine d'électroactivité presque aussi important que celui d'une EPC. La caractérisation électrochimique a montré une affinité naturelle des matériaux pour la sonde cationique et une accumulation sélective en milieu acide avec la sonde anionique. Les électrodes ainsi caractérisées ont été utilisées efficacement pour la détection de trois colorants anioniques à savoir le méthylorange, le rouge alizarin et le rouge Congo. La voltammétrie impulsionnelle différentielle a été utilisée pour l'optimisation des paramètres d'analyse et notamment la détermination des limites de détection.

Toutes les électrodes modifiées ont servi chacune à la détection électrochimique du méthylorange et du rouge alizarin. Une droite de calibration a été tracée dans un milieu électrolytique en respectant les paramètres optimum de détection. Les limites de détections obtenues pour un rapport signal/bruit de fond égal à 3 pour EPC/FePO, EPC/AIPO, EPC/AlFePO sont respectivement de  $2,9 \times 10^{-8}$  ;  $3,2 \times 10^{-8}$  et  $1,3 \times 10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> pour le méthylorange. En milieu réel, les capteurs deviennent moins sensibles du fait de la présence des ions interférents. Néanmoins, ils peuvent être utilisés pour la détection du méthylorange dans un milieu réel.

Avec le colorant rouge alizarin, les limites de détection obtenues pour EPC/FePO, EPC/AIPO et EPC/AlFePO sont de  $1,2 \times 10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $2,4 \times 10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $2,6 \times 10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> respectivement. En milieu réel, les limites de détection obtenues sont toujours de l'ordre de  $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> ; EPC/AlFePO est très peu perturbée par les espèces naturellement présentes en milieu aqueux.

Une droite de calibration sur EPC/FePO a été tracée entre 5 et 55  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  en milieu synthétique et entre 5 et 40  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  en milieu réel pour le rouge Congo. Après optimisation

des paramètres de détection, les limites de détection calculées pour un rapport signal/bruit de 3 sont respectivement de  $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  ; elles sont comparables à celles trouvées dans la littérature. Le capteur élaboré est tout particulier puisqu'il permet la détection directe du rouge Congo, ce qui n'est pas courant pour les chercheurs.

Par la suite, ces mêmes électrodes ont été utilisées afin d'évaluer la capacité spécifique des différents nanomatériaux. Les résultats obtenus ont montré qu'ils sont de bons supercondensateurs. Dans les prochains travaux, les nanomatériaux synthétisés dans ce travail pourront être utilisés pour la détection individuelle et simultanée d'autres polluants en l'occurrence les métaux lourds. L'étude sur les supercondensateurs sera poursuivie par la recherche des conditions optimales où ces nanomatériaux sont meilleurs pour la fabrication des piles à haute capacité d'énergie.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Dong, Z. Zhang, Y. Xia, Y.-S. Chui, J.-M. Lee, J.A. Zapien, Green and facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and graphene nanocomposites with enhanced rate capability and cycling stability for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 16206-16212.
- [2] N.K. Mondal, R. Bhaumik, J.K. Datta, Removal of fluoride by aluminum impregnated coconut fiber from synthetic fluoride solution and natural water, *Alexandria Engineering Journal*, 54 (2015) 1273-1284.
- [3] V. Manikandan, P. Jayanthi, A. Priyadharsan, E. Vijayaprathap, P. Anbarasan, P. Velmurugan, Green synthesis of pH-responsive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: Application to rapid removal of nitrate ions with enhanced antibacterial activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371 (2019) 205-215.
- [4] P. Mondal, M.K. Purkait, Preparation and characterization of novel green synthesized iron–aluminum nanocomposite and studying its efficiency in fluoride removal, *Chemosphere*, 235 (2019) 391-402.
- [5] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Y. Zhu, J. Liu, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *Journal of hazardous materials*, 185 (2011) 49-54.
- [6] D. Garbiec, M. Jurczyk, N. Levintant-Zayonts, T. Mościcki, Properties of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites synthesized by spark plasma sintering method, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 15 (2015) 933-939.
- [7] T. Hanemann, D.V. Szabó, Polymer-nanoparticle composites : from synthesis to modern applications, *Materials*, 3 (2010) 3468-3517.
- [8] S.M. Abegunde, K.S. Idowu, A.O. Sulaimon, Plant-mediated iron nanoparticles and their applications as adsorbents for water treatment—a review, *Journal of Chemical Reviews*, 2 (2020) 103-113.
- [9] S. Groiss, R. Selvaraj, T. Varadavenkatesan, R. Vinayagam, Structural characterization, antibacterial and catalytic effect of iron oxide nanoparticles synthesised using the leaf extract of *Cynometra ramiflora*, *Journal of Molecular Structure*, 1128 (2017) 572-578.
- [10] O.P. Bolade, A.B. Williams, N.U. Benson, Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13 (2020) 100279.

- [11] K. Sumesh, K. Kanthavel, Green synthesis of aluminium oxide nanoparticles and its applications in mechanical and thermal stability of hybrid natural composites, *Journal of Polymers and the Environment*, 27 (2019) 2189-2200.
- [12] S.P. Goutam, S.K. Avinashi, M. Yadav, D. Roy, R. Shastri, Green Synthesis and Characterization of Aluminium Oxide Nanoparticles Using Leaf Extract of Rosa, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 10 (2018) 719-722.
- [13] S. Machado, J. Grosso, H. Nouws, J.T. Albergaria, C. Delerue-Matos, Utilization of food industry wastes for the production of zero-valent iron nanoparticles, *Science of the Total Environment*, 496 (2014) 233-240.
- [14] T. Wang, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater, *Science of the total environment*, 466 (2014) 210-213.
- [15] S. Lagha-Benamrouche, K. Madani, Phenolic contents and antioxidant activity of orange varieties (*Citrus sinensis* L. and *Citrus aurantium* L.) cultivated in Algeria: Peels and leaves, *Industrial Crops and Products*, 50 (2013) 723-730.
- [16] F. Fazzino, F. Mauriello, E. Paone, R. Sidari, P.S. Calabrò, Integral valorization of orange peel waste through optimized ensiling: Lactic acid and bioethanol production, *Chemosphere*, 271 (2021) 129602.
- [17] A. Ahmad, Y. Wei, F. Syed, M. Imran, Z.U.H. Khan, K. Tahir, A.U. Khan, M. Raza, Q. Khan, Q. Yuan, Size dependent catalytic activities of green synthesized gold nanoparticles and electro-catalytic oxidation of catechol on gold nanoparticles modified electrode, *RSC advances*, 5 (2015) 99364-99377.
- [18] S. Sukumar, A. Rudrasenan, D. Padmanabhan Nambiar, Green-synthesized rice-shaped copper oxide nanoparticles using *Caesalpinia bonducella* seed extract and their applications, *ACS omega*, 5 (2020) 1040-1051.
- [19] M. Bashir, S. Ali, M.A. Farrukh, Green synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles from orange peel extract and a study of its antibacterial activity, *Journal of the Korean Physical Society*, 76 (2020) 848-854.
- [20] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource technology*, 97 (2006) 1061-1085.
- [21] M. Abid, N.K. Niazi, I. Bibi, A. Farooqi, Y.S. Ok, A. Kunhikrishnan, F. Ali, S. Ali, A.D. Igalavithana, M. Arshad, Arsenic (V) biosorption by charred orange peel in aqueous environments, *International journal of phytoremediation*, 18 (2016) 442-449.

- [22] A. Pandiarajan, R. Kamaraj, S. Vasudevan, S. Vasudevan, OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies, *Bioresource technology*, 261 (2018) 329-341.
- [23] S. Dawood, T.K. Sen, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water research*, 46 (2012) 1933-1946.
- [24] B.B. Nguelo, Greffage de liquides ioniques dans la kaolinite : contrôle simultané de l'espace basal et des fonctionnalités greffées et application à l'électroanalyse des anions thiocyanate et iodure, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2019.
- [25] M. Ajmal, R.A.K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad, Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater, *Journal of hazardous materials*, 79 (2000) 117-131.
- [26] L.A. Romero-Cano, L.V. Gonzalez-Gutierrez, L.A. Baldenegro-Perez, Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu (II) and phenol removal, *Industrial Crops and Products*, 84 (2016) 344-349.
- [27] G.K. Dedzo, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: application to the electroanalysis of paraquat, *Talanta*, 99 (2012) 478-486.
- [28] C.B. Njine-Bememba, Silylation de la sciure d'Ayous (*Triplochiton scleroxylon*) : application à l'élimination et à l'électroanalyse de quelques colorants, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2016.
- [29] H.L. Tcheumi, B.R. Babu, Surfactant-intercalated smectite modified electrode: Sensitive electrochemical detection of methyl orange dye, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97 (2017) 1207-1222.
- [30] O. Olea-Mejía, A. Cabral-Prieto, U. Salcedo-Castillo, G. López-Tellez, O. Olea-Cardoso, R. López-Castañares, Orange peel + nanostructured zero-valent-iron composite for the removal of hexavalent chromium in water, *Applied Surface Science*, 423 (2017) 170-175.
- [31] V. Gupta, A. Nayak, Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Chemical engineering journal*, 180 (2012) 81-90.
- [32] N.P. Shetti, S.J. Malode, R.S. Malladi, S.L. Nargund, S.S. Shukla, T.M. Aminabhavi, Electrochemical detection and degradation of textile dye Congo red at graphene oxide modified electrode, *Microchemical Journal*, 146 (2019) 387-392.

- [33] A.S. Yasin, H.O. Mohamed, I.M. Mohamed, H.M. Mousa, N.A. Barakat, Enhanced desalination performance of capacitive deionization using zirconium oxide nanoparticles-doped graphene oxide as a novel and effective electrode, *Separation and Purification Technology*, 171 (2016) 34-43.
- [34] E.E. Miller, Y. Hua, F.H. Tezel, Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 20 (2018) 30-40.
- [35] N.A. Barakat, K.A. Khalil, A.G. El-Deen, Development of Cd-doped Co nanoparticles encapsulated in graphite shell as novel electrode material for the capacitive deionization technology, *Nano-Micro Letters*, 5 (2013) 303-313.
- [36] S. Azib, A.A. Zaidi, S. Taraf, Étude d'un Système de Stockage par un Supercondensateur, Université A/Mira de Bejaia, 2017.
- [37] A. Seyni, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2008.
- [38] D. Guo, G. Xie, J. Luo, Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, *Journal of physics D: applied physics*, 47 (2013) 013001.
- [39] N. Durán, A.B. Seabra, Metallic oxide nanoparticles: state of the art in biogenic syntheses and their mechanisms, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 95 (2012) 275-288.
- [40] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chemical reviews*, 108 (2008) 2064-2110.
- [41] M. Paskevicius, J. Webb, M. Pitt, T. Blach, B. Hauback, E.M. Gray, C. Buckley, Mechanochemical synthesis of aluminium nanoparticles and their deuterium sorption properties to 2 kbar, *Journal of alloys and compounds*, 481 (2009) 595-599.
- [42] S. Shabana, S. Sonawane, V. Ranganathan, P. Pujjalwar, D. Pinjari, B. Bhanvase, P. Gogate, M. Ashokkumar, Improved synthesis of aluminium nanoparticles using ultrasound assisted approach and subsequent dispersion studies in di-octyl adipate, *Ultrasonics sonochemistry*, 36 (2017) 59-69.
- [43] X. Weng, M. Guo, F. Luo, Z. Chen, One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni nanoparticles by eucalyptus leaf extract: biomolecules identification, characterization and catalytic activity, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 904-911.
- [44] V. Smuleac, R. Varma, S. Sikdar, D. Bhattacharyya, Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics, *Journal of membrane science*, 379 (2011) 131-137.

- [45] P. Mondal, A. Anweshan, M.K. Purkait, Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review, *Chemosphere*, 259 (2020) 127509.
- [46] O.P. Bolade, A.A. Akinsiku, A.O. Adeyemi, G.E. Jolayemi, A.B. Williams, N.U. Benson, Qualitative analysis, total phenolic content, FT-IR and GC-MS characterisation of *Canna indica*: bioreducing agent for nanoparticles synthesis, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2019, pp. 012135.
- [47] T. Wang, J. Lin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution, *Journal of cleaner production*, 83 (2014) 413-419.
- [48] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S.K. Tripathy, G.E.J. Poinern, Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities, *Materials*, 8 (2015) 7278-7308.
- [49] M.S. Akhtar, J. Panwar, Y. Yun, *ACS Sustainable Chem, Eng*, 1 (2013) 591-602.
- [50] J. Purohit, A. Chattopadhyay, N.K. Singh, Green synthesis of microbial nanoparticle: approaches to application, *Microbial Nanobionics*, Springer, 2019, pp. 35-60.
- [51] P. Velusamy, G.V. Kumar, V. Jeyanthi, J. Das, R. Pachaiappan, Bio-inspired green nanoparticles: synthesis, mechanism, and antibacterial application, *Toxicological research*, 32 (2016) 95-102.
- [52] P. Singh, Y.-J. Kim, D. Zhang, D.-C. Yang, Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms, *Trends in biotechnology*, 34 (2016) 588-599.
- [53] G. López-Téllez, P. Balderas-Hernández, C. Barrera-Díaz, A. Vilchis-Nestor, G. Roa-Morales, B. Bilyeu, Green method to form iron oxide nanorods in orange peels for chromium (VI) reduction, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 13 (2013) 2354-2361.
- [54] L. Castro, M.L. Blázquez, F. González, J.Á. Muñoz, A. Ballester, Biosynthesis of silver and platinum nanoparticles using orange peel extract: characterisation and applications, *IET nanobiotechnology*, 9 (2015) 252-258.
- [55] Y. Gao, D. Xu, D. Ren, K. Zeng, X. Wu, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus sinensis* peel extract and application to strawberry preservation: A comparison study, *Lwt*, 126 (2020) 109297.
- [56] E.C. Njagi, H. Huang, L. Stafford, H. Genuino, H.M. Galindo, J.B. Collins, G.E. Hoag, S.L. Suib, Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts, *Langmuir*, 27 (2011) 264-271.
- [57] S. Lunge, S. Singh, A. Sinha, Magnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles from tea waste for arsenic removal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356 (2014) 21-31.

- [58] A. Khataee, B. Kayan, D. Kalderis, A. Karimi, S. Akay, M. Konsolakis, Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-loaded coffee waste hydrochar, *Ultrasonics Sonochemistry*, 35 (2017) 72-80.
- [59] D. Sharma, J. Sharma, Y.K. Dhuriya, *Nanotechnology: A novel strategy against plant pathogens, Nanotechnology for Agriculture: Crop production & protection*, Springer, 2019, pp. 153-170.
- [60] R. Srivastava, M. Agrawal, S. Bano, *Nano-Pigments: Applications and Ecological Impact: A Review*, *International Research Journal of Innovations in Engineering and Technology*, 6 (2022) 92.
- [61] P. Verma, S.K. Maheshwari, *Applications of Silver nanoparticles in diverse sectors*, *International Journal of Nano Dimension*, 10 (2019) 18-36.
- [62] M. Khormaei, B. Nasernejad, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, *Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue*, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 269-274.
- [63] G. López-Téllez, C.E. Barrera-Díaz, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Morales, B. Bilyeu, *Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith*, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 480-485.
- [64] S. Shin, H. Yoon, J. Jang, *Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts*, *Catalysis Communications*, 10 (2008) 178-182.
- [65] A.B. Monnappa, J.G.G. Manjunatha, A.S. Bhatt, H. Nagarajappa, *Sensitive and selective electrochemical detection of vanillin at graphene based poly (methyl orange) modified electrode*, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6 (2021) 415-424.
- [66] P. Pushpanjali, J. Manjunatha, *Electroanalysis of sodium alizarin sulfonate at surfactant modified carbon nanotube paste electrode: a cyclic voltammetric study*, *J Mater Environ Sci*, 10 (2019) 939-947.
- [67] J.M. George, A. Antony, B. Mathew, *Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review*, *Microchimica Acta*, 185 (2018) 1-26.
- [68] A. Dubey, R. Sharma, O. Awasthi, M. Srivastav, N. Sharma, *Genetic diversity in lime (Citrus aurantifolia Swing.) and lemon (Citrus limon (L.) Burm.) based on quantitative traits in India*, *Agroforestry Systems*, 90 (2016) 447-456.
- [69] L. Castro-Vazquez, M.E. Alañón, V. Rodríguez-Robledo, M.S. Pérez-Coello, I. Hermosín-Gutierrez, M.C. Díaz-Maroto, J. Jordán, M.F. Galindo, M.d.M. Arroyo-Jimenez, *Bioactive flavonoids, antioxidant behaviour, and cytoprotective effects of dried grapefruit peels (Citrus paradisi Macf.)*, *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2016 (2016).

- [70] H. Zhang, Y.-f. Yang, Z.-q. Zhou, Phenolic and flavonoid contents of mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) fruit tissues and their antioxidant capacity as evaluated by DPPH and ABTS methods, *Journal of Integrative Agriculture*, 17 (2018) 256-263.
- [71] S.O. Giwa, M. Muhammad, A. Giwa, Utilizing orange peels for essential oil production, *J Eng Appl Sci*, 13 (2018) 17-27.
- [72] A. Mohsin, M.H. Hussain, W.Q. Zaman, M.Z. Mohsin, J. Zhang, Z. Liu, X. Tian, Salim-ur-Rehman, I.M. Khan, S. Niazi, Advances in sustainable approaches utilizing orange peel waste to produce highly value-added bioproducts, *Critical Reviews in Biotechnology*, (2021) 1-20.
- [73] M.R. Lasheen, N.S. Ammar, H.S. Ibrahim, Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid State Sciences*, 14 (2012) 202-210.
- [74] X. Ma, L. Peng, C. Chun, L. Ling, L. Cao, C. Jiang, F. Xie, W. Zhang, Z. Gu, H. Tang, Changes in albedo microstructures and macroelement content in peels of peel pitting'navel'oranges, *Acta Horticulturae Sinica*, 38 (2011) 1857-1864.
- [75] D. Ramful, E. Tarnus, O.I. Aruoma, E. Bourdon, T. Bahorun, Polyphenol composition, vitamin C content and antioxidant capacity of Mauritian citrus fruit pulps, *Food Research International*, 44 (2011) 2088-2099.
- [76] L. Duan, L. Guo, K. Liu, E.-H. Liu, P. Li, Characterization and classification of seven Citrus herbs by liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry and genetic algorithm optimized support vector machines, *Journal of Chromatography A*, 1339 (2014) 118-127.
- [77] M. Cháfer, C. González-Martínez, M. Ortolá, A. Chiralt, P. Fito, Kinetics of osmotic dehydration in orange and mandarin peels, *Journal of Food Process Engineering*, 24 (2001) 273-289.
- [78] J. Kuate, F. Damesse, L. Kouodiekong, S.A. Ndindeng, O. David, L. Parrot, Enquête sur les cultures fruitières dans les exploitations familiales agricoles en zone humide du Cameroun, *Fruits*, 61 (2006) 373-387.
- [79] A. Dugrand-Judek, Contribution à l'étude phytochimique et moléculaire de la synthèse des coumarines et furocoumarines chez diverses variétés d'agrumes du genre Citrus, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, 2015.
- [80] R. Huang, R. Xia, L. Hu, Y. Lu, M. Wang, Antioxidant activity and oxygen-scavenging system in orange pulp during fruit ripening and maturation, *Scientia Horticulturae*, 113 (2007) 166-172.

- [81] J. Al-Jedah, R. Robinson, Nutritional value and microbiological safety of fresh fruit juices sold through retail outlets in Qatar, *Pakistan Journal of Nutrition*, 1 (2002) 79-81.
- [82] B. Rivas, A. Torrado, P. Torre, A. Converti, J.M. Domínguez, Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008) 2380-2387.
- [83] M.K. Khan, Polyphénols d'Agrumes (flavanones): Extraction de glycosides de la peau d'orange, synthèse de métabolites chez l'homme (glucuronides) et étude physico-chimique de leur interaction avec la sérum albumine, Thèse de Doctorat, Université d'Avignon, France, 2010.
- [84] K.A. Kumar, M. Narayani, A. Subanthini, M. Jayakumar, Antimicrobial activity and phytochemical analysis of citrus fruit peels-utilization of fruit waste, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 3 (2011) 5414-5421.
- [85] H.S. Oberoi, P.V. Vadlani, R.L. Madl, L. Saida, J.P. Abeykoon, Ethanol production from orange peels: two-stage hydrolysis and fermentation studies using optimized parameters through experimental design, *Journal of agricultural and food chemistry*, 58 (2010) 3422-3429.
- [86] M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and interface Science*, 288 (2005) 371-376.
- [87] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1286-1292.
- [88] H. Veisi, N. Dadres, P. Mohammadi, S. Hemmati, Green synthesis of silver nanoparticles based on oil-water interface method with essential oil of orange peel and its application as nanocatalyst for A3 coupling, *Materials Science and Engineering: C*, 105 (2019) 110031.
- [89] S. Samsami, M. Mohamadi, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, *Process safety and environmental protection*, (2020).
- [90] F. Salpin, Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2008.
- [91] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Strasbourg, France, 2011.
- [92] Senouci-Bereksi, Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaïd -Tlemcen, Algérie, 2017.

- [93] N. Benselka, Synthèses d'argiles anioniques ( $MgFeCO_3$ ) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie USTO « Mohamed Boudiaf », Algérie, 2015.
- [94] E. Haque, J.E. Lee, I.T. Jang, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, J. Jegal, S.H. Jung, Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, *Journal of hazardous materials*, 181 (2010) 535-542.
- [95] D.R. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de Doctorat, Université de Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, 2011.
- [96] O. Khelifi, I. Mehrez, M. Younsi, M. Nacef, A.M. Affoune, Methyl orange adsorption on biosorbent derived from mango seed kernels, *Larhyss Journal*, 1266-2002 (2018) 145-156
- [97] J.-Y. Yang, X.-Y. Jiang, F.-P. Jiao, J.-G. Yu, The oxygen-rich pentaerythritol modified multi-walled carbon nanotube as an efficient adsorbent for aqueous removal of alizarin yellow R and alizarin red S, *Applied Surface Science*, 436 (2018) 198-206.
- [98] M. Panizza, M.A. Oturan, Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 7084-7087.
- [99] S. Schumacher, T. Nagel, F.W. Scheller, N. Gajovic-Eichelmann, Alizarin Red S as an electrochemical indicator for saccharide recognition, *Electrochimica acta*, 56 (2011) 6607-6611.
- [100] S. Arar, Adsorption du colorant jaune alizarin sur différents biomatériaux, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi, Algérie, 2016.
- [101] G. Deffo, R.C.T. Temgoua, S.F. Mbokou, E. Njanja, I.K. Tonlé, E. Ngameni, A sensitive voltammetric analysis and detection of Alizarin Red S onto a glassy carbon electrode modified by an organosmectite, *Sensors International*, 2 (2021) 100126.
- [102] M.K. Purkait, A. Maiti, S. Dasgupta, S. De, Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, *Journal of Hazardous Materials*, 145 (2007) 287-295.
- [103] V.S. Munagapati, D.-S. Kim, Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder, *Journal of Molecular Liquids*, 220 (2016) 540-548.
- [104] M. Bahia, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, 2015.

- [105] M.S. Alam, R. Khanom, M.A. Rahman, Removal of congo red dye from industrial wastewater by untreated sawdust, *American Journal of Environmental Protection*, 4 (2015) 207-213.
- [106] J. Liu, N. Wang, H. Zhang, J. Baeyens, Adsorption of Congo red dye on  $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  nanoparticles, *Journal of environmental management*, 238 (2019) 473-483.
- [107] M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, The adsorption of basic dye (Alizarin red S) from aqueous solution onto activated carbon/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nano-composite: kinetic and equilibrium studies, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40 (2015) 35-43.
- [108] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur  $\text{TiO}_2$  supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zhour Agadir, Maroc, 2008.
- [109] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, A step towards cleaner production, 1 (2000).
- [110] H. Boukrika, A. Khelfallah, K.E. Rida, Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydation avancée en système homogène et hétérogène, Thèse de Doctorat, Université de Jijel, Algérie, 2019.
- [111] M.V. Tuttolomondo, G.S. Alvarez, M.F. Desimone, L.E. Diaz, Removal of azo dyes from water by sol-gel immobilized *Pseudomonas* sp, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 131-136.
- [112] J.-P. Jasmin, Élaboration de capteurs nanostructurés pour la détection de polluants métalliques à l'état de traces, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Saclay, France, 2015.
- [113] N.R. Stradiotto, H. Yamanaka, M.V.B. Zanoni, Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14 (2003) 159-173.
- [114] S. Fabiano, Immobilisation d'enzymes dans des films de polymère conducteur : le PEDT. Application à la réalisation de biocapteurs ampérométriques pour le dosage du glucose, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, France, 2002.
- [115] J.G.M. Yanke, Électroanalyse de la carbendazime et du glyphosate sur des électrodes modifiées par des smectites organophiles, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2020.
- [116] B.B. Nguelo, M.F. Fomat, G.K. Dedzo, E. Ngameni, Catalytic Detection of Iodide at Cationic Kaolinite Modified Gold Electrode in Presence of Thiosulfate, *Electroanalysis*, 32 (2020) 1417-1425.

- [117] P. Venet, Stockage d'énergie électrique par association de batteries au plomb et de supercondensateurs pour véhicule lourd, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, 2012.
- [118] J. Lachaize, Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction, Thèse de Doctorat, Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle de l'ENSEEIH, France, 2004.
- [119] P. Barrade, A. Rufer, Supercapacitors as energy buffers: a solution for elevators and for electric busses supply, in: Proceedings of the Power Conversion Conference-Osaka 2002 (Cat. No. 02TH8579), IEEE, 2002, pp. 1160-1165.
- [120] K. Abdennadher, Etude et Elaboration d'un système de Maintenance Prédictive Pour les condensateurs et les Batteries Utilisés dans les Alimentations sans Interruptions (ASI), Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, France, 2010.
- [121] H. Gualous, R. Gallay, A. Berthon, Utilisation des supercondensateurs pour le stockage de l'énergie embarquée: applications transport, Revue de l'électricité et de l'électronique, (2004) 83-90.
- [122] Y. Diab, Étude et modélisation des super condensateurs : Applications aux systèmes de puissance, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard de Lyon 1, France, 2009.
- [123] S. Saker, Modélisation et Contrôle du système, Pile à Combustible, Convertisseurs et supercondensateur, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2013.
- [124] F. Tao, Y.-Q. Zhao, G.-Q. Zhang, H.-L. Li, Electrochemical characterization on cobalt sulfide for electrochemical supercapacitors, Electrochemistry Communications, 9 (2007) 1282-1287.
- [125] X. Peng, L. Peng, C. Wu, Y. Xie, Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors, Chemical Society Reviews, 43 (2014) 3303-3323.
- [126] X. Wang, M. Salari, D.-e. Jiang, J. Chapman Varela, B. Anasori, D.J. Wesolowski, S. Dai, M.W. Grinstaff, Y. Gogotsi, Electrode material-ionic liquid coupling for electrochemical energy storage, Nature Reviews Materials, 5 (2020) 787-808.
- [127] T. Chen, L. Dai, Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors, Materials Today, 16 (2013) 272-280.
- [128] P. Thounthong, Conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des supercondensateurs, Thèse de Doctorat, L'Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2005.

- [129] N. Madoui, M. Omari, Synthesis and Electrochemical Properties of  $\text{LaCr}(1-x)\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) via Co-precipitation Method, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26 (2016) 1005-1013.
- [130] A.A. Amadou, Stratégie adaptative de démarrage à froid des véhicules à piles à combustible, Thèse de Doctorat, Université du Québec, Canada, 2018.
- [131] R. Saisset, Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2004.
- [132] R.E.S. Sanchez, Contribution au pronostic de durée de vie des systèmes piles à combustible PEMFC, Thèse de Doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada, 2015.
- [133] Z. Taouch, S.E. Benali, Etude comparative entre deux méthodes d'extraction de la pectine à partir de l'écorce de deux variétés d'orange (Thomson, Sanguine), Thèse de Doctorat, Université de Jijel, Algérie, 2017.
- [134] P. Senthil Kumar, P.S.A. Fernando, R.T. Ahmed, R. Srinath, M. Priyadharshini, A. Vignesh, A. Thanjiappan, Effect of temperature on the adsorption of methylene blue dye onto sulfuric acid-treated orange peel, *Chemical Engineering Communications*, 201 (2014) 1526-1547.
- [135] L. Sha, G. Xueyi, F. Ningchuan, T. Qinghua, Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73 (2009) 10-14.
- [136] C. Bouzon, Influence des paramètres de synthèse sur les propriétés d'une optode chimique préparée par procédé sol-gel. Application à l'analyse en ligne de fortes acidités, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France, 2000.
- [137] G.B.P. Ngassa, Matériaux composites inorgano-organiques a base de smectite obtenus par co-intercalation de la thiouree et des ions cetyltrimethylammonium ( $\text{CTA}^+$ ) : Synthèse, caractérisations et applications électroanalytiques, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2015.
- [138] H.L. Tcheumi, Synthèse, caractérisation et applications à l'électroanalyse de polluants organiques d'une smectite modifiée par intercalation de surfactants géminés ou greffage d'organosilane, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2011.
- [139] R.G.B. Bouwe, Matériaux composites obtenus par intercalation de molécules organiques réactives dans des minéraux argileux phylliteux : Caractérisations et applications électroanalytiques, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2011.

- [140] G.D. Kenne, Biosorption du paraquat par des matériaux lignocellulosiques et élaboration de capteurs électrochimiques à film de sciure de bois, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2011.
- [141] L.R.F. A.J. Bard, Electrochemical methods fundamental and application, 2nd Edition ed., John Wiley and sons, United State of America, 2001.
- [142] S. Delile, Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide, Thèse de Doctorat, Université François - Rabelais de Tours France, 2013.
- [143] T.T.M. Dinh, Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, France, 2013.
- [144] B. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen, M. Sillanpää, Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption, Chemical Engineering Journal, 259 (2015) 1-10.
- [145] B. Wang, R. Yan, D.H. Lee, Y. Zheng, H. Zhao, C. Zheng, Characterization and evaluation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91 (2011) 105-113.
- [146] S. Hashemian, K. Salari, Z.A. Yazdi, Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 1892-1900.
- [147] A. Alinejad-Mir, A.A. Amooey, S. Ghasemi, Adsorption of direct yellow 12 from aqueous solutions by an iron oxide-gelatin nanoadsorbent; kinetic, isotherm and mechanism analysis, Journal of Cleaner Production, 170 (2018) 570-580.
- [148] A.K. Singh, K. Ketan, J.K. Singh, Simple and green fabrication of recyclable magnetic highly hydrophobic sorbents derived from waste orange peels for removal of oil and organic solvents from water surface, Journal of environmental chemical engineering, 5 (2017) 5250-5259.
- [149] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin, Energy & Fuels, 20 (2006) 388-393.
- [150] Z. Jing, Y. Wang, S. Wu, Preparation and gas sensing properties of pure and doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by an anhydrous solvent method, Sensors and Actuators B: Chemical, 113 (2006) 177-181.

- [151] C. Xie, J. Liu, W. Xie, J. Kuo, X. Lu, X. Zhang, Y. He, J. Sun, K. Chang, W. Xie, Quantifying thermal decomposition regimes of textile dyeing sludge, pomelo peel, and their blends, *Renewable Energy*, 122 (2018) 55-64.
- [152] H. Xie, H. Du, X. Yang, C. Si, Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials, *International Journal of Polymer Science*, 2018 (2018).
- [153] B. Grabowska, M. Szucki, J.S. Suchy, S. Eichholz, K. Hodor, Thermal degradation behavior of cellulose-based material for gating systems in iron casting production, *Polimery*, 58 (2013).
- [154] J.G.M. Yanke, G.K. Dedzo, E. Ngameni, Solvent Effect on the Grafting of an Organophilic Silane Onto Smectite-type Clay: Application as Electrode Modifiers for Pesticide Detection, *Electroanalysis*, 29 (2017) 1894-1902.
- [155] Z. Liu, H. Zhai, Z. Chen, Q. Zhou, Z. Liang, Z. Su, Simultaneous determination of Orange G and Orange II in industrial wastewater by a novel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs-COOH/OP modified carbon paste electrode, *Electrochimica Acta*, 136 (2014) 370-376.
- [156] B. Dadpou, D. Nematollahi, Electrochemical oxidation of alizarin red-S on glassy carbon electrode: mechanistic study, surface adsorption and preferential surface orientation, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2016) H559.
- [157] B. Monnappa, J.G. Manjunatha, A.S. Bhatt, R. Chenthatil, P. Ananda, Electrochemical sensor for the determination of alizarin red-s at non-ionic surfactant modified carbon nanotube paste electrode, *Physical Chemistry Research*, 7 (2019) 523-533.
- [158] M.O. Iwunze, Electrooxidation of Congo red at glassy carbon electrode in aqueous solution, *Res Rev Electrochem*, 2 (2010) 19-24.
- [159] A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, Y. Zhang, M. Muhammed, Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Journal of colloid and interface science*, 301 (2006) 402-408.
- [160] N.N. Nassar, Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents, *Journal of hazardous materials*, 184 (2010) 538-546.
- [161] R.S.d. Farias, H.L.d.B. Buarque, M.R.d. Cruz, L.M.F. Cardoso, T.d.A. Gondim, V.R.d. Paulo, Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto amino-functionalized silica gel, *Engenharia sanitária e ambiental*, 23 (2018) 1053-1060.
- [162] T. Wang, H. Liang, L. Bai, X. Zhu, Z. Gan, J. Xing, G. Li, T.M. Aminabhavi, Adsorption behavior of powdered activated carbon to control capacitive deionization fouling of organic matter, *Chemical Engineering Journal*, 384 (2020) 123277.

[163] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To be or not to be pseudocapacitive?, Journal of The Electrochemical Society, 162 (2015) A5185.

[164] M. Moronshing, C. Subramaniam, Scalable approach to highly efficient and rapid capacitive deionization with CNT-thread as electrodes, ACS applied materials & interfaces, 9 (2017) 39907-39915.

**LISTE DES ARTICLES SCIENTIFIQUES  
TIRÉS DE CE TRAVAIL**