

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences de la vie et de la nature

Département de sciences biologiques



Mémoire de Mater Académique

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la nature et de la vie

Filière : science alimentaires

Spécialité : contrôle de qualité et sécurité alimentaires

THEME

Synthèse des nanoparticules pour des applications environnementales

Présenté Par :

Melle .LAKEHAL Meriem Elbatoul

Melle. BOUKHALFA Soumia

Soutenue publiquement

Le : 02/06/2025

Devant le jury composé de :

Dr. Keddar Mohamed nadir	Président	M.C.A	UKM Ouargla
Dr. Nouasria Fatima Zahra	Promoteur	M.C.B	UKM Ouargla
Dr. Yagoubat Mounira	Examinatrice	M.C.B	UKM Ouargla

Année Universitaire : 2024 /2025

Remerciment

Nous exprimons avant tout notre profonde gratitude envers Allah, le Tout-Puissant, qui nous a insufflé la force, la volonté et la patience nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Nos sincères remerciements vont à toutes les personnes qui ont apporté leur aide et contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Nous souhaitons adresser une reconnaissance particulière à notre encadrant, le Dr Nouasria Fatima.Z, pour son accompagnement précieux et ses conseils avisés tout au long de ce projet.

Nous remercions également les membres du jury, le Dr Keddar Mohamed N et Mme Yagoubat Mounira, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche et pour leurs propositions enrichissantes.

Notre gratitude s'étend à l'ensemble des enseignants du département de biologie, dont l'enseignement a façonné notre parcours académique et renforcé nos compétences tout au long de nos études.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans le soutien indéfectible des membres de notre famille, en particulier nos parents, qui nous ont encouragés tant moralement que matériellement. Nous leur adressons nos plus chaleureux remerciements.

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance envers toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Un projet de cette envergure est le fruit d'un effort collectif, et nous sommes honorés d'avoir pu bénéficier de tant de générosité et de soutien.

Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ) سورة يونس – الآية 10

Je dédie ce succès à mon âme ambitieuse... J'ai cru que je n'en étais pas capable, mais celui qui se dit prêt, l'accomplit ! Et même si le doute persiste, j'ai persévéré et j'ai réussi à mener à bien mon mémoire de fin d'études avec motivation et énergie. Louange à Dieu ! Ô Seigneur, ne fais pas de cet accomplissement mon dernier lien avec la connaissance, mais qu'il soit plutôt le début d'un chemin encore plus grand... Seigneur, bénis notre travail et fais que nous tirions profit de ce que Tu nous as enseigné. À ceux qui ont semé dans mon cœur les graines de l'ambition, et les ont nourries avec patience et prières jusqu'à ce qu'elles fleurissent en savoir et en connaissance... Je dédie le mérite de cette recherche à celui qui m'a élevé et m'a enseigné les valeurs et les principes, à celui dont le nom est inséparable du mien, à ma source de force et de fierté, à qui j'avais promis ce succès et que j'ai honoré par cet accomplissement **mon cher père Mohamed (que Dieu le préserve)**.

Je dédie le fruit de mon travail, de mes études et de ma joie tant attendue à la lumière de mes jours et à l'éclat de ma vie, à celle dont les prières ont toujours porté mon nom, à celle qui a sacrifié sa vie pour que je réalise mon ambition et que je m'envole vers les plus hauts sommets **ma précieuse mère Fouzia (que Dieu la préserve)**.

À mes chers frères et sœurs :(Abdelfattah, Mohamed El Mahdi, Amina Malak Al-Rahmane, Alla El Nour, Abdelghani, Djouria, Halima Rouaa, Mohamed Raif), les piliers de ma force, ceux qui ont été mon soutien à chaque étape, qui ont partagé mes joies et porté les fardeaux avec moi... Vous êtes une partie indissociable de mon voyage, et je vous exprime toute mon affection et ma gratitude.

À ma chère grand-mère Massouda, qui nous a quittés avant de voir mon rêve se réaliser, mais qui restera toujours dans mon cœur comme une étoile d'amour et une prière sincère à chaque pas que je fais... Que Dieu lui fasse miséricorde et l'accueille dans Son Paradis. J'avais espéré qu'elle puisse voir ce moment de ses propres yeux, mais elle restera toujours présente en moi.

À mes estimés professeurs, qui ont ouvert devant moi les portes du savoir, éclairé mon chemin

intellectuel et qui ne m'ont jamais privé de leurs conseils et de leurs orientations...

À mes chers amis, compagnons de route, qui ont rendu ce chemin vers l'accomplissement moins difficile et bien plus joyeux, remplissant mes journées de soutien et d'affection... À ceux qui ont tracé leurs rêves sur les murs des universités et qui ont porté leurs cahiers en route vers leur diplôme, à ces étudiants universitaires de Gaza qui ont quitté ce monde avant d'atteindre la fin de leur parcours, avant que leurs noms ne soient appelés le jour de la remise des diplômes... Vous êtes une lumière éternelle dans le ciel du savoir et de la dignité, Paix à vos âmes pures, et rendez-vous auprès d'un Seigneur qui n'oublie personne. Quant à ceux qui sont encore parmi nous, vous êtes dans nos cœurs, dans nos âmes, et dans nos prières pour que votre avenir soit porteur d'espoir et de délivrance...

À Shahd, Dima, Alaa, Soumia ... À tous ceux qui ont cru en moi, même par un simple mot, un regard ou une prière sincère dans l'ombre... À ceux qui ont fait partie de mon histoire et qui ont contribué à mon arrivée à ce moment... Je vous dédie ce modeste travail en reconnaissance de votre mérite et en gratitude pour l'amour, le soutien et l'inspiration que vous m'avez donnés

LAKEHAL Meriem Elbatoul

Dédicace

Avec une gratitude sincère, je dédie ce travail à ceux qui m'ont soutenu et réconforté lors de cette étape cruciale de ma vie.

À ma chère mère **NAAM Fatima**, Pour son amour inconditionnel, ses prières sincères, sa tendresse et son soutien sans faille dans chaque étape de ma vie. celle qui m'a portée dans les moments de doute et encouragée à ne jamais baisser les bras.

À mon cher père **BOUKHALFA Abderrahmane**, Pour sa force, ses encouragements constants et les nombreux sacrifices qu'il a faits pour m'offrir les meilleures conditions possibles.

À mes chers frères (**Abdelbasset, Mohammed cherif, Moussa, Younes, Chames eddine et Hamza**), pour leur soutien constant et leur force inspirante. Votre présence a été essentielle à mon parcours, me permettant d'aborder chaque défi avec confiance.

À mes chers, (**B.Nada, B.Iman, T.Fatima, C.radja, A.Zineb, B. Lamine, A. Mounim, A.abdel Ouahab**) Pour leur amitié sincère, leur écoute, leur bonne humeur et les souvenirs inoubliables que nous avons partagés. Vos encouragements et votre présence m'ont permis d'alléger les moments de stress.

À mon binôme **LAKEHAL Meriem Elbatoul**, Pour son soutien, sa collaboration et les efforts partagés tout au long de cette aventure. Merci pour ta patience.

À mes Enseignants, votre savoir m'a guidée vers la lumière.

À la bravoure des Résistants de Palestine, à la mémoire éternelle de leurs martyrs et à l'espoir incarné par leurs enfants, que la pleine liberté et la justice prévalent.

"!الحمد لله الذي بطفه ومنه بلغت نهاية هذا المشوار العلمي وختامه الدراسي"

BOUKHALFA Soumia



تمثل الأقطاب الكهربائية المعدلة للكشف عن المعادن الثقيلة تقدماً كبيراً في مجال مراقبة الجودة وسلامة الأغذية .

تعتمد هذه التقنية على استخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) والكيوتوزان ، مما يمنح الأقطاب الكهربائية خصائص كهروكيميائية استثنائية، مثل زيادة الحساسية والانتقائية العالية لأيونات المعادن السامة مثل الرصاص (Pb^{2+}) والكاديوم (Cd^{2+}) والزرنيق (Hg^{2+}) بفضل مساحة سطحها النشطة الكبيرة وسرعة تفاعلها، تُمكن هذه الأقطاب الكهربائية من الكشف الدقيق حتى في البيئات المعقدة. كما تُقدم هذه الأقطاب بديلاً مبتكراً وفعالاً من حيث التكلفة للطرق التقليدية، مثل مطياف الكتلة البلازمية المقترنة بالبحث (ICP-MS) ومطياف الامتصاص الذري (AAS) ، والتي تتطلب معدات باهظة الثمن ومختبرات متخصصة التطبيقات في صناعة الأغذية والهيئات التنظيمية، مراقبة أنية للمواد الخام والمنتجات النهائية على خطوط الإنتاج، عمليات تفتيش ميدانية في الأسواق والموانئ والمعابر الحدودية لمنع دخول المنتجات الملوثة، تعزيز إمكانية التتبع والشفافية في سلاسل إمداد الغذاء، تطبيقات بيئية موسعة، تحليل جودة المياه والتربة في المناطق الزراعية والصناعية، الكشف السريع عن التلوث العرضي أو المزمن، دعم الزراعة المستدامة من خلال تقييم مستويات المعادن الثقيلة في التربة، الفوائد المجتمعية والاستراتيجية، تعزيز حماية المستهلك من المخاطر الصحية المرتبطة بالمعادن السامة، مكافحة الغش التجاري وتعزيز ثقة المنتج.

يجب دمج هذه التقنية القائمة على جسيمات أكسيد الزنك النانوية في أنظمة الإنتاج والمراقبة لإنتاج أغذية أكثر شفافيةً وصحةً وصديقةً للبيئة.

Résumé

Les électrodes modifiées pour la détection des métaux lourds représentent une avancée majeure dans le domaine du contrôle qualité et de la sécurité alimentaire.

Cette technologie repose sur l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et de chitosane, conférant aux électrodes des propriétés électrochimiques exceptionnelles, telles qu'une sensibilité accrue et une sélectivité élevée pour les ions métalliques toxiques tels que le plomb (Pb^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}) et le mercure (Hg^{2+}). Grâce à leur grande surface active et à leur vitesse de réaction rapide, ces électrodes permettent une détection précise, même dans des environnements complexes. Elles offrent également une alternative innovante et économique aux méthodes traditionnelles, telles que la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), qui nécessitent des équipements coûteux et des laboratoires spécialisés.

Les applications dans l'industrie agroalimentaire et auprès des organismes de réglementation comprennent la surveillance en temps réel des matières premières et des produits finis sur les chaînes de production, les inspections sur le terrain sur les marchés, dans les ports et aux postes frontières pour prévenir l'entrée de produits contaminés, l'amélioration de la traçabilité et de la transparence des chaînes d'approvisionnement alimentaire, et le développement d'applications environnementales.

Ces technologies comprennent l'analyse de la qualité de l'eau et des sols dans les zones agricoles et industrielles, la détection rapide des contaminations accidentelles ou chroniques, le soutien à une agriculture durable par l'évaluation des niveaux de métaux lourds dans les sols et la fourniture d'avantages sociétaux et stratégiques.

Ces technologies à base de nanoparticules d'oxyde de zinc devraient être intégrées aux systèmes de production et de surveillance afin de produire des aliments plus transparents, plus sains et plus respectueux de l'environnement.

Abstract

Modified electrodes for heavy metal detection represent a major advance in the field of quality control and food safety.

This technology relies on the use of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and chitosan, giving the electrodes exceptional electrochemical properties, such as increased sensitivity and high selectivity for toxic metal ions such as lead (Pb^{2+}), cadmium (Cd^{2+}), and mercury (Hg^{2+}). For their large active surface area and rapid reaction rate, these electrodes enable accurate detection even in complex environments. These electrodes also offer an innovative and cost-effective alternative to traditional methods, such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption

spectrometry (AAS), which require expensive equipment and specialized laboratories.

Applications in the food industry and regulatory bodies include real-time monitoring of raw materials and finished products on production lines, field inspections at markets, ports, and border crossings to prevent the entry of contaminated products, enhancing traceability and transparency in food supply chains, and expanded environmental applications. These include water and soil quality analysis in agricultural and industrial areas, rapid detection of accidental or chronic contamination, supporting sustainable agriculture by assessing heavy metal levels in soil, and providing societal and strategic benefits.

These zinc oxide nanoparticle technologies should be integrated into production and monitoring systems to produce more transparent, healthier, and friendly environmentally.

Liste des figures

Image 1: :Elément de plomb dans tableaux périodiques

Image 2: Schéma de principe de fonctionnement du récepteur électrochimique

Image 3: Structure chimique de la chitine et du chitosane.

Image 4: Echantillon de chitosane réelle

Image 5: représentation schématique de la structure de ZnO (a) Cube de sel gemme (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite. Les sphères bleues représentent les atomes de Zn et les jaunes ceux d'oxygène.

Image 6: voltalab

Image 7: Schéma des électrodes

Image 8:Schéma de Cellule électrochimique

Image 9: Schéma de Cellule électrochimique

Image 10 : L'image de chitosane par MEB

Image 11: L'image de mélange Chitosane_ZnO par MEB

Image 12.A:spectres UV- Visible de ZnO

Image 12.B:spectres UV- Visible de chitosane

Image 12.C:spectres UV- Visible de mélange Chitosane_ZnO

Image 13.A diagramme de voltamètre cyclique des électrodes Pt/CH/ZnO, Pt/ZnO. Pt/CH et Pt avec différentes couches.

Image 13.B: diagramme de voltamétrie cyclique des électrodes modifiées avec différentes Vb

Image 13.C:diagramme de voltamétrie cyclique des électrodes modifiées avec différentes concentrations.

Image 14:la reproductibilité.

Image 15:la stabilité

Liste des abréviations

ABS	Solution tampon d'acétat
ZnO	L'Oxyde de Zinc
ET	Electrode de travail
CE	Contre Electrode
ER	Electrode de Référence
Pb	Le Plomb
MEB	Microscope électronique à balayage
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
UE	Union Européennes
Pt	Platine
CH	Chitosane
Vb	Vitesse de balayage
λ max	Absorption Maximal

Sommaire

Introduction générale.....2

Chapitre I : Généralité

I_1 Qualité des produits et sécurité alimentaire 5

I_2 Les métaux lourds 5

 2.1 *Les sources des métaux lourds dans la chaîne alimentaire* 6

 2.2 *Effets des métaux lourds sur l'homme* 7

I_3 Les techniques de détection des métaux lourds 7

I_4 Définition et classification des capteurs électrochimiques..... 7

I_5 Types de capteurs électrochimiques 8

 5.1 *Capteur potentiométrique* 8

 5.2 *Capteurs ampérométriques* 8

 5.3 *Capteurs conductimétriques*..... 8

I_6 Caractéristiques essentielles des capteurs électrochimiques..... 9

I_7 Structure et propriétés du chitosane 9

I_8 Les sources du chitosane 10

I_9 Applications des nanomatériaux à base de chitosane 11

I_10 Structure et propriétés du ZnO..... 11

I_11 Nécessité d'outils analytiques capture électrochimiques pour le contrôle de la qualité 12

I_12 Intérêt des électrodes modifiées dans le domaine agroalimentaire..... 12

I_13 Les avantages des méthodes classiques (ICP_MS), (AAS)..... 13

I_14 Technique voltamétrique..... 14

Chapitre II : procédure expérimentales

II.1-synthèse des produits 16

II.2- préparation des solutions ABS 16

II.3_ Le but de solution ABS.....17

<i>II.4_ préparation des solutions Pb.....</i>	<i>17</i>
<i>II.5_ Les électrodes modifiée de voltamétrie.....</i>	<i>17</i>
<i>II.6_ Préparation des électrolyte support.....</i>	<i>18</i>
<i>II.7_ préparation des matériaux d'électrodes.....</i>	<i>18</i>
<i>II.8_ La cellule électrochimique.....</i>	<i>19</i>
<i>II.9_ Mesures électrochimique.....</i>	<i>20</i>

Chapitre III: Résultat et discusion

<i>III.1_ propriété morphologique.....</i>	<i>22</i>
<i>III.2_ propriété physicochimiques.....</i>	<i>24</i>
<i>III.3_ propriété électrochimiques.....</i>	<i>26</i>
<i>III.4_ reproductibilité.....</i>	<i>29</i>
<i>III.5_ stabilité.....</i>	<i>30</i>
<i>Conclusion.....</i>	<i>32</i>
<i>Référence.....</i>	<i>35</i>

Introduction
Générale

Introduction générale

La préservation de la qualité et de la sécurité des produits alimentaires représente une priorité essentielle, particulièrement face à la recrudescence inquiétante des contaminations par des substances toxiques notamment les métaux lourds comme le plomb (Pb) et le cadmium (Cd). Lorsque ces éléments dépassent les seuils réglementaires, ils représentent un risque significatif pour la santé humaine. Leur présence dans la chaîne alimentaire peut être attribuée à diverses sources, telles que l'irrigation avec une eau polluée, l'utilisation d'engrais chimiques ou encore la contamination des sols. Cette réalité impose la nécessité de développer des méthodes de détection efficaces, rapides et accessibles afin d'améliorer le contrôle sanitaire.

Bien que les techniques analytiques conventionnelles, telles que la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), garantissent une grande précision, leur coût élevé et la complexité des équipements rendent leur application difficile dans certains contextes. Dans ce cadre, les électrodes modifiées reposant sur des principes électrochimiques émergent comme une alternative prometteuse. Elles se distinguent par leur simplicité d'utilisation, leur coût réduit et leur efficacité, ce qui en fait des outils adaptés aux analyses de terrain.

Le présent travail s'inscrit dans cette dynamique en visant la conception d'électrodes modifiées dédiées à la détection des métaux lourds, en particulier les ions plomb. L'approche adoptée repose sur l'élaboration d'une électrode en platine, optimisée par l'ajout d'oxyde de zinc (ZnO) et de chitosane, afin de renforcer la sensibilité du dispositif de détection.

Ce mémoire se divise en trois grandes parties :

- Le premier chapitre explore les métaux lourds, leurs sources, leur toxicité et les techniques analytiques existantes, avec un focus sur les principes de l'analyse électrochimique.
- Le deuxième chapitre décrit le processus de fabrication de l'électrode modifiée, les matériaux employés et les méthodologies adoptées, ainsi que les essais électrochimiques réalisés pour détecter la présence de plomb.
- Enfin, le troisième chapitre est consacré à l'interprétation et à l'analyse des résultats expérimentaux obtenus.

Cette étude vise à proposer une alternative performante pour la surveillance des contaminations métalliques dans les denrées alimentaires, en combinant des matériaux innovants et des techniques analytiques accessibles.

Chapitre I

Généralité

I_1 Qualité des produits et sécurité alimentaire

Dans un contexte mondial marqué par la montée des préoccupations sanitaires et environnementales, la notion de sécurité alimentaire dépasse aujourd'hui la simple question de disponibilité des produits agricoles. Elle inclut également la qualité et l'innocuité de ces aliments, qui sont devenues des critères essentiels pour préserver la santé des populations.

La sécurité alimentaire implique que chaque individu puisse, en permanence, accéder à une alimentation suffisante, équilibrée et adaptée à ses besoins nutritionnels et habitudes culturelles, de manière à maintenir une vie saine et active.

Ce concept repose sur quatre piliers fondamentaux : la disponibilité, l'accès, la bonne utilisation des aliments et la stabilité dans le temps. Dans ce cadre, la maîtrise de la qualité des produits alimentaires constitue un enjeu crucial. La contamination par des substances toxiques comme les métaux lourds (notamment le plomb et le cadmium), même à faibles doses, représente une menace réelle pour le consommateur.

En termes de législation, plusieurs cadres internationaux et nationaux existent :

- Codex Alimentarius : Normes internationales pour la sécurité des aliments.
- Règlement européen : L'Union européenne impose des règles strictes sur la traçabilité et la qualité des produits alimentaires.
- Législation nationale : Chaque pays adapte ses lois pour répondre à ses besoins spécifiques en matière de sécurité alimentaire.

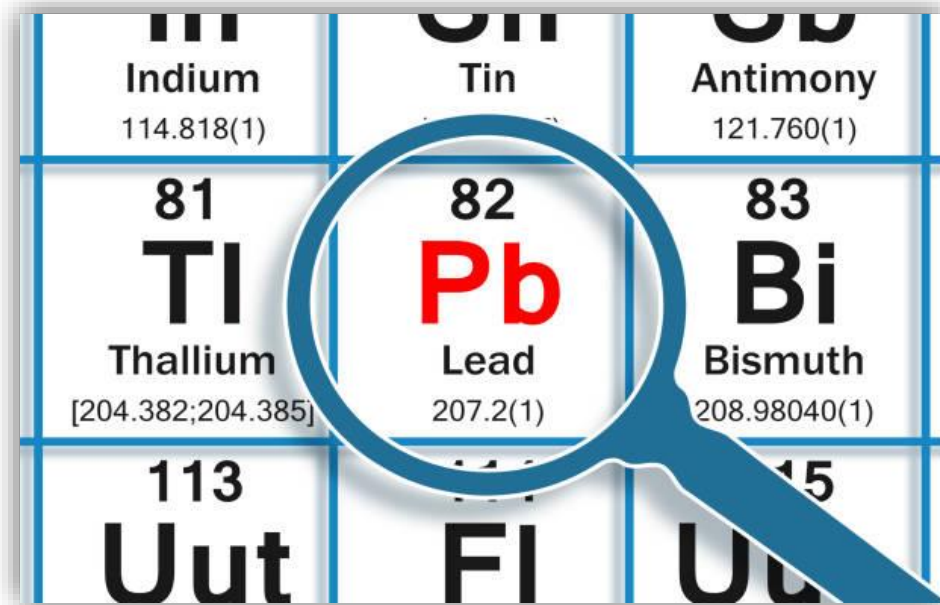
2_ Les métaux lourds

2.1_ Définition de métaux lourds

Le terme métaux lourds désignant Un groupe des métaux ayant une masse volumique élevée

et souvent associés à la toxicité .Cadmium ou mercure par exemple.

Certains éléments traces sont des oligo-éléments biogènes, tandis que d'autres sont sans intérêt pour les êtres vivants et souvent très Toxiques : le chrome et le cadmium. [1]



Indium 114.818(1)	Tin	Antimony 121.760(1)
81 Tl Thallium [204.382;204.385]	82 Pb Lead 207.2(1)	83 Bi Bismuth 208.98040(1)
113 Uut	114 Ff	115 Uu

Image 1 : Elément de plomb dans tableaux periodique [2]

2.2 Les sources des métaux lourds dans la chaîne alimentaire

Les sources de métaux lourds dans l'environnement varient et peuvent être divisées en sources naturelles et sources anthropiques et industrielles. [3]

Les sources anthropogènes

- Effluents d'extraction minière.
- Effluents industriels
- Effluents domestique et ruissellement orageux urbains.
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagers et de résidus solides.
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les Pesticides
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles.
- Activités pétrochimiques[4]

Les sources naturelles

- Les activités volcaniques
- Alterations des roches
- Incendies des forêts [5]

2.3 Effets des métaux lourds sur l'homme

Les métaux lourds peuvent provoquer des dommages neurocomportementaux irréversibles chez de nombreux mammifères, mais les mécanismes précis à l'origine de ces dommages restent encore mal compris. De nombreux métaux sont considérés comme cancérigènes, soit pour l'homme, soit pour les animaux, soit pour les deux. Le chrome, le platine et les dérivés inorganiques du mercure sont également responsables de dommages, touchant principalement les tubules proximaux des reins.

Dommages neurocomportementaux: Les métaux lourds peuvent affecter le système nerveux, entraînant des problèmes de comportement, d'apprentissage, de mémoire et de développement neurologique. Ces dommages peuvent être irréversibles, ce qui signifie qu'ils ne peuvent pas être guéris. [6]

Cancérogénicité: Certains métaux sont classés comme cancérigènes, ce qui signifie qu'ils peuvent augmenter le risque de développer un cancer.

Toxicité rénale : Le chrome, le platine et les dérivés inorganiques du mercure peuvent endommager les reins, en particulier les tubules proximaux, qui sont responsables de la filtration du sang. IL est important de noter que la toxicité des métaux lourds dépend de plusieurs facteurs, tels que la dose, la durée d'exposition, la voie d'exposition et la sensibilité individuelle. [7]

3_ Les techniques de détection des métaux lourds

- Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)
- Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP_MS)
- Chromatographie
- Spectrométrie de fluorescence X (SFX)
- Technique voltamétriques par Capteur électrochimique

4_ Définition et classification des capteurs électrochimiques

Un capteur est un dispositif qui assure la conversion d'un Mesurande une grandeur d'entrée de nature physique, chimique ou biologique en un signal électrique quantifiable, tel qu'une charge, une tension, une fréquence, un courant ou une impédance. [8].

Un capteur électrochimique est un dispositif qui convertit une propriété chimique (telle que la concentration d'une substance ou la présence d'ions) en un signal électrique mesurable.

Le principe de détection illustré dans le schéma repose sur l'arrivée de l'analyte cible à la surface du récepteur, où se déroule une réaction électrochimique à l'interface. Cette réaction génère un signal

électrique. Le transfert de charge est assuré par un transducteur qui achemine le signal vers un dispositif de traitement pour sa quantification. Spécifiquement dans le cas des capteurs électrochimiques, le récepteur est constitué par la surface de l'électrode modifiée [9].

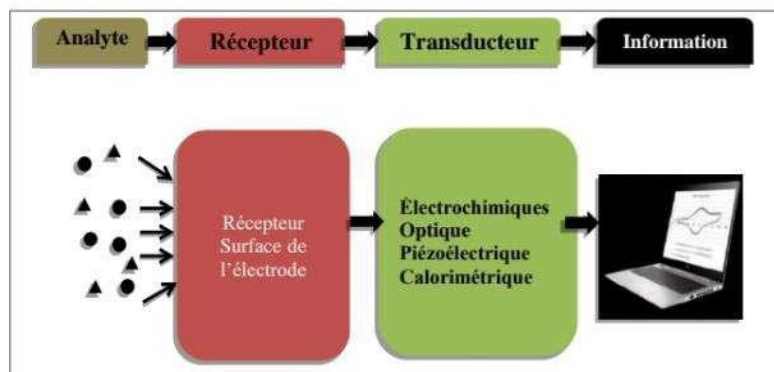


Image 2: Schéma de Principe de fonctionnement du récepteur électrochimique [10]

5_Types de Capteurs électrochimiques

5.1 Capteurs potentiométrique

Le potentiomètre est une méthode d'analyse électrochimique qui repose sur la mesure de la différence de potentiel électrique établie entre une électrode indicatrice (sensible à l'analyte) et une électrode de référence. Cette différence de potentiel est directement liée à l'activité des ions ou des espèces chimiques présents dans la solution, en vertu des échanges d'électrons qui s'opèrent à l'interface de l'électrode indicatrice avec les différents couples redox présents dans le milieu analysé.

5.2 Capteurs ampérométriques

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électro actives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire.

5.3 Capteurs conductimétriques

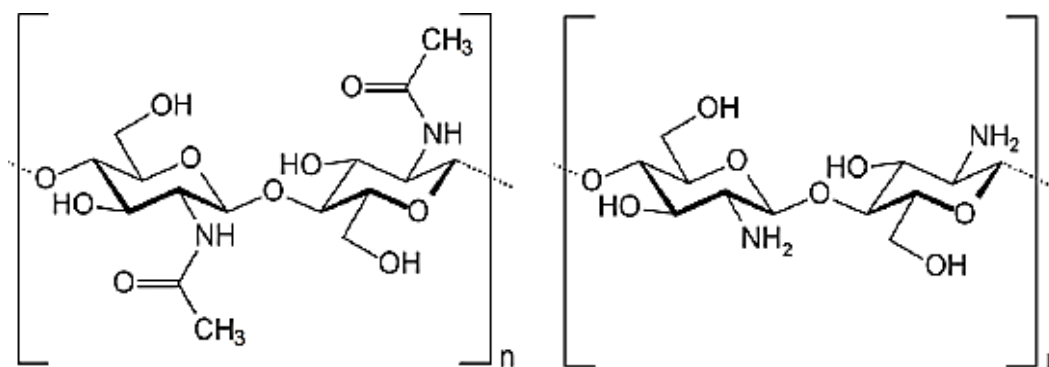
Le principe de fonctionnement de ces capteurs repose sur la mesure des variations de la conductance électrique d'une solution électrolytique. Ces variations sont la conséquence directe des changements (consommation ou production) d'espèces ioniques qui se produisent au cours des processus électrochimiques ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte. [11].

6_ Caractéristiques essentielles des capteurs électrochimiques

- Sensibilité : Rapport entre la variation du signal du capteur et la variation de la concentration de l'espèce cible.
- Limite de sensibilité : Concentration minimale de l'espèce cible détectable par le capteur.
- Sélectivité : Capacité du capteur à détecter spécifiquement l'espèce cible en présence d'autres espèces.
- Interférents : Espèces provoquant une réponse non désirée du capteur.
- Temps de réponse : Délai nécessaire pour que le capteur atteigne 90 % de sa réponse stable après contact avec l'analyte.
- Durée de vie : Période d'utilisation pendant laquelle le capteur maintient une précision suffisante pour l'application visée.
- Dérive : Évolution du signal de base du capteur en l'absence de l'espèce cible.
- Consommation : Puissance électrique requise pour le fonctionnement du capteur. [12].

7_ Structure et propriétés du chitosane

Le chitosane, un polymère d'origine naturelle et biodégradable, est constitué d'unités de glucosamine reliées par des liaisons glucosidiques. Il est obtenu par désacétylation de la chitine, l'un des polysaccharides les plus abondants dans le règne naturel. La structure chimique comparative de la chitine et du chitosane est illustrée à la Figure I.1 mettant en évidence leur distinction au niveau de la position C-2, où l'on observe un groupement acétamide pour la chitine et un groupement amine pour le chitosane. La présence de groupements fonctionnels réactifs, conjuguée à leur nature polysaccharidique, confère à ces bio polymères une aptitude à subir diverses modifications chimiques [17]. En particulier, les groupements hydroxyles situés en Positions C-3 et C-6, ainsi que le groupement amine réactif en position C-2 du chitosane, lui octroient une réactivité chimique significative. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et biologiques singulières, ainsi qu'à la disponibilité et à l'abondance de la matière première nécessaire à leur production, la chitine et le chitosane se révèlent particulièrement adaptés à une multitude d'applications, notamment dans les domaines de la médecine, de l'agriculture et de l'industrie agroalimentaire. [13_14]



Chitine

Chitosane

Image 3 .Structure chimique de la chitine et du chitosane.

La distinction fondamentale entre la chitine et le chitosane réside dans leur degré d'acétylation (DA), qui quantifie le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre total d'unités constitutives [15].

La limite conventionnelle entre ces deux polymères est fixée à un DA de 50 % : au-delà de ce seuil, il s'agit de chitine, tandis qu'en deçà, le polymère est désigné comme chitosane. À l'état solide, le chitosane se présente comme un polymère semi-cristallin, susceptible d'adopter plusieurs formes polymorphes [16_17]. Il est important de noter que la structure cristalline spécifique du chitosane est fortement influencée par le protocole de désacétylation mis en œuvre et par la forme polymorphe initiale (α , β , γ) de la chitine utilisée comme précurseur. [18]

8_Les sources du chitosane

Dans la littérature scientifique, les sources les plus couramment mentionnées pour l'obtention du chitosane sont les carapaces de crevettes et de crabes [19_20]. Néanmoins, d'autres espèces, telles que le homard [21] l'écrevisse [22] et certaines huîtres [23], sont également rapportées comme sources potentielles. De manière générale, les crustacés marins constituent la principale source d'approvisionnement en chitosane. Cependant, la dépendance de cette filière aux cycles saisonniers et à l'industrie de la pêche peut engendrer des fluctuations de coûts significatives. Face à cette contrainte, l'exploration de sources alternatives au chitosane d'origine marine, notamment les insectes, suscite un intérêt croissant.

Des recherches récentes ont mis en évidence le potentiel considérable des insectes en tant que source prometteuse pour la production de chitosane.

Le chitosane issu des insectes présente une accessibilité facilitée en raison de leur taux de

reproduction rapide et de leur résilience face aux variations de leur écosystème. De surcroît, le rendement en chitosane obtenu à partir des insectes s'avère généralement supérieur à celui observé pour les crustacés marins. [24_25].



Image 4: Echantillon de chitosane réelle

9_ Applications des nanomatériaux à base de chitosane

Le chitosane se distingue des autres polysaccharides dans le traitement des eaux grâce à ses nombreux groupes $-NH_2$ et $-OH$. Sa structure polyvalente permet des modifications chimiques offrant de nouvelles propriétés pour des applications variées (biocapteurs, emballage alimentaire, médecine) [26_27].

La greffe de groupes fonctionnels sur le chitosane a permis de développer des dérivés pour l'adsorption sélective d'ions métalliques. La modification chimique du chitosane permet d'ajuster la plage de pH optimale pour l'adsorption des métaux et d'améliorer la sélectivité envers des métaux spécifiques. Le chitosane est déjà utilisé pour éliminer des ions métalliques lourds comme Cu, Cd, Zn et Pb, parfois en combinaison avec l'acide polyaspartique, un agent chélateur efficace pour le traitement des eaux usées. [28_29].

10_ Structure et propriétés du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) naturel, appelé Zincite, cristallise principalement selon la structure hexagonale Würtzite. La phase cubique Blend peut être obtenue par dépôt sur des substrats cubiques. Sous haute pression, la phase Wurtzite se transforme en une phase métastable Rocksalt. Ce travail se concentrera uniquement sur la structure Würtzite du ZnO, décrite par l'alternance de deux réseaux

hexagonaux compacts de Zn^{2+} et O^{2-} décalés par un vecteur $u = 0.379 c$. Les paramètres de maille à température et pression ambiantes sont $a = 0.32498$ nm et $c = 0.52066$ nm. [30]

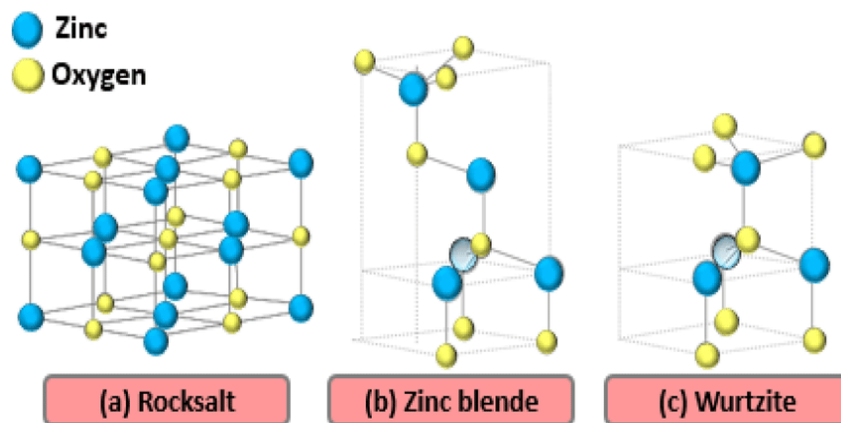


Image 5: représentation schématique de la structure de ZnO (a) Cube de sel gemme (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite. Les sphères bleues représente les atomes de Zn et les jaunes ceux d'oxygène. [31]

11_Nécessité d'outils analytiques capture électrochimiques pour le contrôle de la qualité

La capture électrochimique fiable et rapide offre une séparation sélective et efficace d'analytes grâce au contrôle électrique précis, avec un potentiel de faible consommation énergétique et une intégration facile dans des systèmes automatisés pour un traitement rapide des échantillons.[32]

12_Intérêt des électrodes modifiées dans le domaine agroalimentaire

L'électrode de platine (PTE) a été choisie pour sa conductivité et sa stabilité afin de préparer des électrodes à base de chitosane fonctionnalisé (20% déposé sur 70% platine avec liant). Le composite est fixé sur un support isolant, poli pour une surface plane, rincé et séché. Dans l'agroalimentaire, la capture électrochimique via des électrodes modifiées permet d'isoler et concentrer efficacement des substances spécifiques (contaminants, nutriments) directement de l'aliment. Cette étape de pré-concentration sur l'électrode modifiée simplifie l'analyse ultérieure, augmente la sensibilité de la détection et améliore la fiabilité des résultats dans des matrices alimentaires souvent complexes. Contribuant ainsi à la sécurité alimentaire, au contrôle qualité et à l'analyse nutritionnelle [33].

13_ Les avantages et les limites des méthodes classiques (ICP_MS), (AAS)

L'ICP-MS (Inductive Couple Plasma Mass Spectrométrie) est une technique d'analyse élémentaire puissante et largement utilisée. [34].

A les avantage de ICP_MS

- Sensibilité élevé
- Une capacité multi-élémentaire rapide, une large gamme d'applications
- Elle permet l'analyse isotopique et l'automatisation

B Ses limites incluent

- Un coût élevé
- Une préparation d'échantillons complexes
- Des effets de matrices
- Des interférences spectrales
- Une forte consommation d'argon et la destruction de l'échantillon. L'analyse de certains éléments est limitée et le risque de contamination est présent.

L'AAS (Spectrométrie d'Absorption Atomique) est une technique d'analyse élémentaire largement utilisée pour déterminer la concentration d'éléments métalliques dans divers types d'échantillons. [34]

Les Avantages de l'AAS :

- Sensibilité élevée : Particulièrement en mode four graphite (GFAAS), l'AAS peut atteindre des limites de détection très basses pour de nombreux éléments.
- Spécificité
- Précision et exactitude
- Coût relativement faible (pour la flamme AAS - FAAS)
- Facilité d'utilisation (pour la flamme AAS).
- Large gamme d'applications

Les limites de l'AAS

- Préparation des échantillons nécessaire : Les échantillons solides doivent généralement être dissous ou digérés avant l'analyse, ce qui peut être une étape chronophage et introduire des erreurs ou des contaminations. [34].
- Effets de matrice .
- Sensibilité limitée pour certains éléments avec la flamme AAS.

- Destructif pour l'échantillon.
- Limitations pour l'analyse des non-métaux.
- Coût plus élevé et complexité du four graphite AAS.
- Interférences chimiques

14_Techniques voltammétriques

La voltamétrie est une technique d'analyse électrochimique qui mesure le courant résultant des réactions d'oxydoréduction d'espèces en solution, induites par une variation contrôlée du potentiel entre deux électrodes.

Son objectif principal : est de caractériser les réactions électrochimiques en établissant la relation courant-potentiel, représentée par des voltammogrammes (courbes $i = f(E)$). Plus précisément, les techniques voltamétriques enregistrent le courant (i) circulant entre une électrode de travail (ET) et une électrode auxiliaire (EA), généré par l'oxydation ou la réduction de l'analyte. Le potentiel (E) appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps (t) selon la relation linéaire: $E = E_i + vt$. Où v est la vitesse de balayage du potentiel (dE/dt) et E_i est le potentiel de départ. Le courant mesuré (i) est la somme du courant faradique (i_f) (lié à la réaction redox) et du courant capacitif (i_c) (lié à la charge de l'interface électrode-solution). Les innovations techniques en voltamétrie visent à maximiser le rapport i_f / i_c pour augmenter la sensibilité de la mesure.

Chapitre II
Procédures
expérimentale

Synthèse des produits

1_Appareillages et équipements

- Balane analytique précision
- Étuve de pression
- Cellule électrochimique
- Voltalab
- PH mètre

1.1_Verreries

- Bécher 500 ml
- Spatule de laboratoire
- Micropipettes
- Fiole jaugée de 1 litre
- Bécher 2000 ml
 - les épindof
- Petit plat en verre (pain béni)
 - Pissette

1.2_ Les produits

- Chitosen
 - L'eau distillée
- CH₃COOH (Acide acétique)
- CH₃COONa (Acétate de sodium)
- HCL
- NAOH
- Oxyde de Zinc (ZnO)

2_préparation des solutions ABS

En Pesez 5.25 g d'acétate de sodium dans une bécher avec et en ajoute 1 L d'eau distillée. En Agitez jusqu'à dissolution complète.

En Mesure et ajoute environ 0.036mol/l d'acide acétique glacial à la solution et en Plongez l'électrode du pH-mètre étalonné dans la solution Pour ajuster le PH.

En ajoute goutte à goutte HCl (pour baisser le pH) ou NaOH (pour l'augmenter) et le PH d'ABS et PH = 5. Après en Transférez la solution dans la fiole jaugée de 1 L. Après en Rincez le bécher et Complétez avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Bouchez et mélangez la solution, et étiquetée.

3_ Le but de solution ABS

En utilise la solution tampon d'acétate en électrochimie pour stabiliser le pH d'un milieu. Ceci est fondamental pour assurer la reproductibilité et la précision des mesures par capteurs électrochimiques, dont la réponse est souvent dépendante du pH.

4_ préparation des solutions Pb

En préparé des déférentes concentrations à partir de la solution mère avec .Le volume de solution de plomb a été calculé V 1 pour dix échantillons.

C 2 = 0.2 μ g/l, 0.4 μ g/l, 0.6 μ g/l, 0.8 μ g/l, 1 μ g/l, 3 μ g/l, 6 μ g/l, 9 μ g/l, 12 μ g/l, 15 μ g/l.

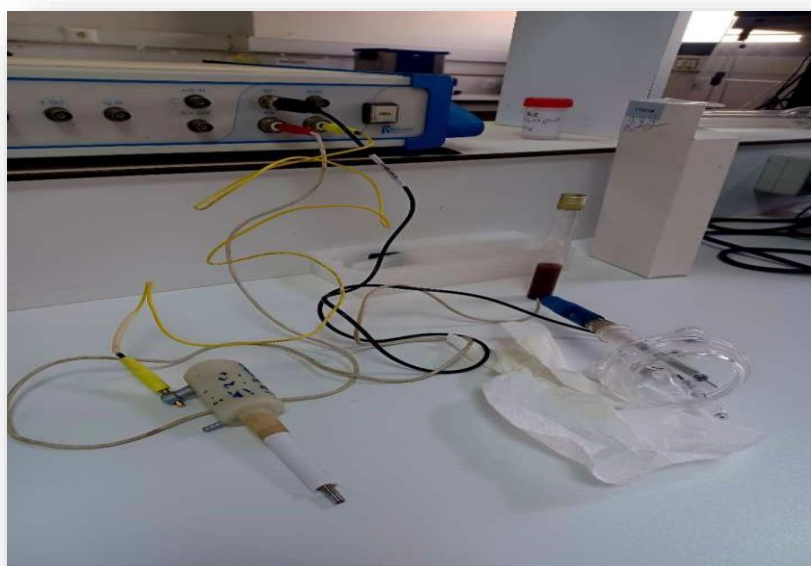


Image 6 : voltalab

5_ Les électrodes modifiée de voltamétrie

Synthèse des nanoparticules Nous avons préparé des échantillons a base des oxydes métalliques qu'on utilise comme des modificateurs des électrodes de travail.

L'électrode de travail est celle où se produit la réaction d'intérêt, avec le platine (Pt) comme matériau de base.

L'électrode de référence assure un potentiel stable et connu, servant de repère pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail.

La contre-électrode (ou électrode auxiliaire) elle est constituée d'un fil ou d'une plaque de platine (Pt).

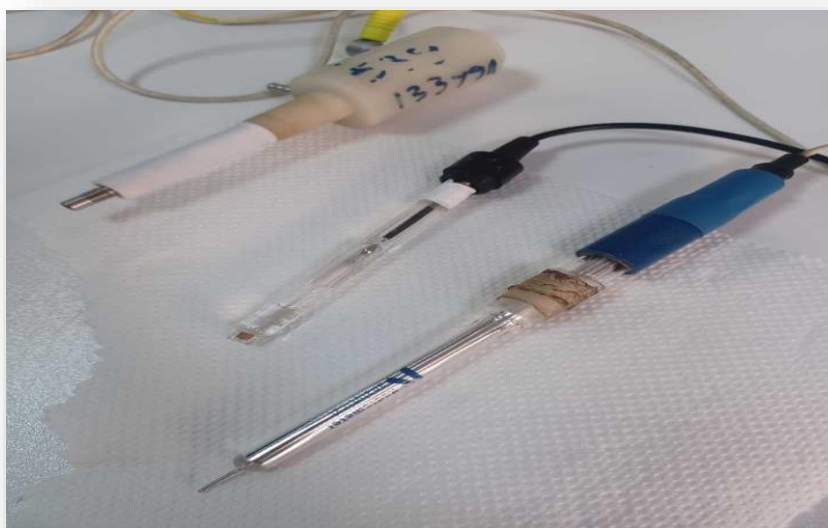


Image 7 : schéma des électrodes

6_ Préparation de l'électrolyte support

Pour le choix de l'électrolyte, une solution tampon ABS peut être utilisée, composée d'acétate de sodium ou de nitrate de sodium à une concentration fixée à 0,1 M. Le pH de cette solution est un paramètre clé à ajuster pour optimiser la capture du plomb

Idéalement entre 5 et 6.

L'ajustement du pH peut être réalisé en ajoutant de l'acide acétique ou une solution diluée d'hydroxyde de sodium.

7_ préparation des matériaux de capteur électrochimique

a. Préparation de la matrice de chitosane

En dissoudre la poudre de chitosane dans une solution acide diluée. Le chitosane est insoluble dans l'eau à pH neutre, mais sa solubilité augmente en milieu acide. La concentration de l'acide est généralement de 1 à 2 %. Ajouter la poudre de chitosane à la solution acide tout en agitant.

La solution de chitosane est ensuite transformée en gel. Ce processus est souvent réalisé par une augmentation du pH de la solution de chitosane à l'aide d'une base faible, comme l'hydroxyde de sodium. Ensuite, nous le plaçons sur le capteur et effectuons le processus de détection.

b. Préparation de la solution des nanoparticules ZnO

En dissoudre la poudre de ZnO dans l'eau distillée pour obtenir une solution aqueuse. Ensuite, nous le plaçons sur le capteur et effectuons le processus de détection.

c. Préparation de la solution CH/ZnO

En Ajouter la suspension de nanoparticules de ZnO à la solution de chitosane. En Mélange sous agitation magnétique pendant plusieurs heures pour assurer une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice de chitosane. En laisser le mélange sécher à température ambiante pour obtenir le mélange final.

Ensuite, nous le plaçons sur le capteur et effectuons le processus de détection .

8_ La cellule électrochimique

L'appareil est directement connecté à la cellule électrochimique, laquelle est constituée d'un récipient en verre (contenant 200 ml d'électrolyte) muni d'une ouverture latérale pour l'électrode de travail. Un couvercle en verre scelle la cellule et dispose de deux orifices supplémentaires pour l'intégration des électrodes auxiliaire et de référence. La réaction électrochimique s'y déroule par échange d'électrons entre les ions en solution et les surfaces des deux électrodes.

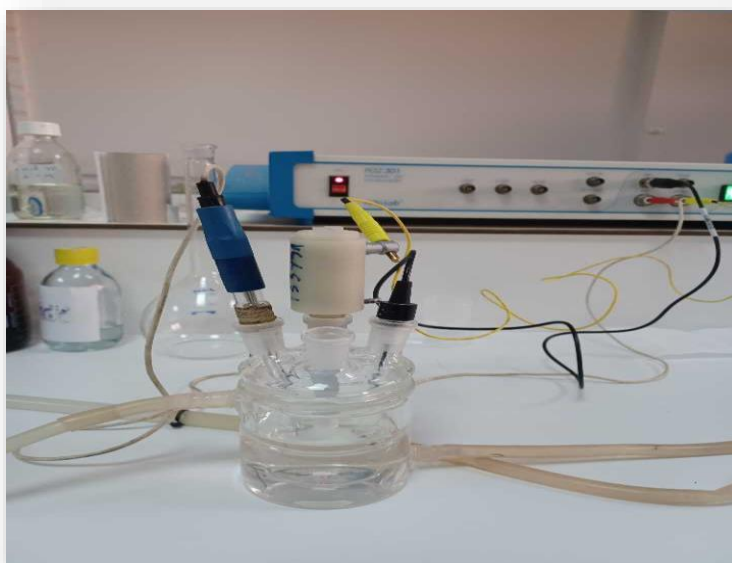


Image 8 : Schéma de Cellule électrochimique

Illustration d'une cellule électrochimique à trois électrodes :

- Electrode de travail.
- Electrode de référence.
- Contre électrode.

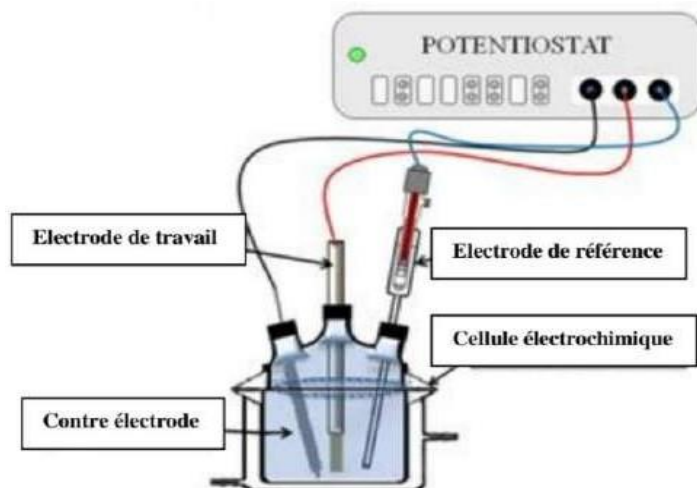


Image9: Schéma de Cellule électrochimique.

9_Mesures électrochimique

La figure suivante montre le dispositif expérimental utilisé pour faire les mesures Electrochimiques Il se compose de

- D'une cellule électrochimique à trois électrodes.
- D' un potentiostat Voltalab

Chapitre III
Résultats
Et discussion

I.1- Propriétés morphologiques

1.1 Analyse Morphologique par MEB de l'échantillon de Chitosane

La micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) à un grossissement de 500X (échelle de 20 μm) met en évidence la morphologie de surface complexe et irrégulière de l'échantillon de chitosane.

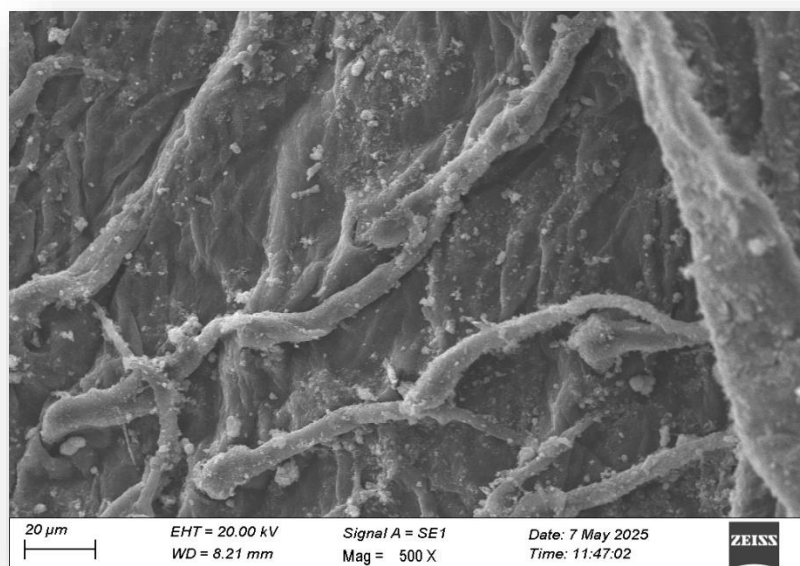


Image10 : L'image de chitosane par MEB

On observe clairement un réseau tridimensionnel des fibres (ou filaments) de chitosane entrelacées et superposées. Ces fibres, d'apparence souple et ondulée, présentent des variations de diamètre le long de leur axe. La surface de ces éléments fibreux et de la matrice environnante est caractérisée par une rugosité notable, attribuée à la présence de nombreuses petites particules. Cette morphologie confère au chitosane une porosité et une aire de surface élevée, essentielles pour ses application.

1.3 Analyse Morphologique par MEB du mélange Chitosane_ZnO

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) à différents niveaux grossissement de (300X et 500X, échelle de 30 µm et 20 µm).

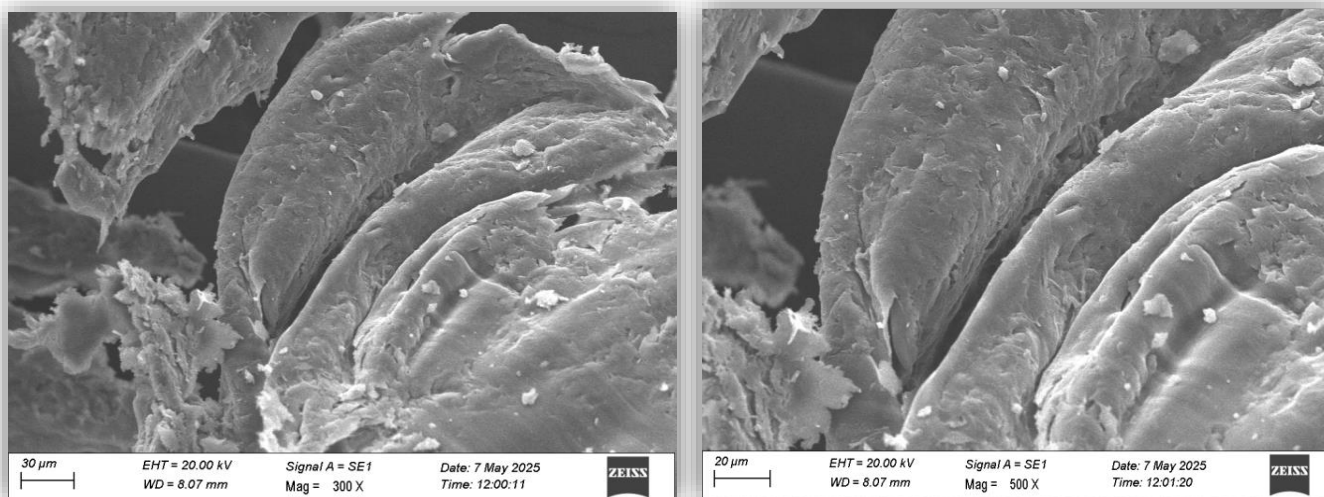


Image 11: L'image de mélange Chitosane_ZnO par MEB

À un grossissement de 300X :En Observe la Morphologie du Chitosane des structures lamellaires ou feuilletées, souvent plissées ou incurvées, sont visibles. Ceci est caractéristique du chitosane sous forme de couches ou de particules agrégées. La surface de ces structures apparaît globalement rugueuse et irrégulière, distribution de l'Oxyde de Zinc (ZnO) se sont des petites particules, de couleur plus claire et dispersées sur la surface des structures de chitosane, sont observables. Ces petites particules sont fortement suggérées comme étant des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO).

À un grossissement de 500X: la distribution et les détails de ces particules sont plus nets. Elles semblent relativement bien réparties, bien que de petits agrégats puissent être identifiés par endroits.

Interaction Chitosane_ZnO, En observe L'adhésion des particules de ZnO à la surface du chitosane suggère une bonne interaction entre les deux composants, indiquant une intégration réussie de l'oxyde de zinc dans la matrice de chitosane.

La rugosité observée pourrait être attribuée à la présence et à la distribution des particules de ZnO sur la surface du polymère. Le chitosane présente une morphologie en couches rugueuses, sur lesquelles les nanoparticules de ZnO sont efficacement dispersées. Cette distribution suggère une bonne interaction physique entre les deux matériaux, élément crucial pour les propriétés finales du composite dans ses applications potentielles.

III.2- Propriétés physicochimique

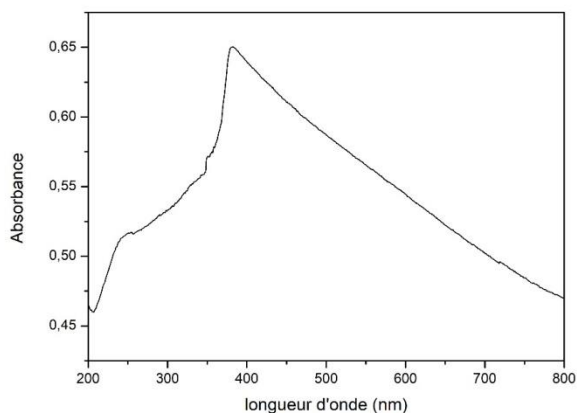


Image 12.A:spectres UV- Visible de ZNO

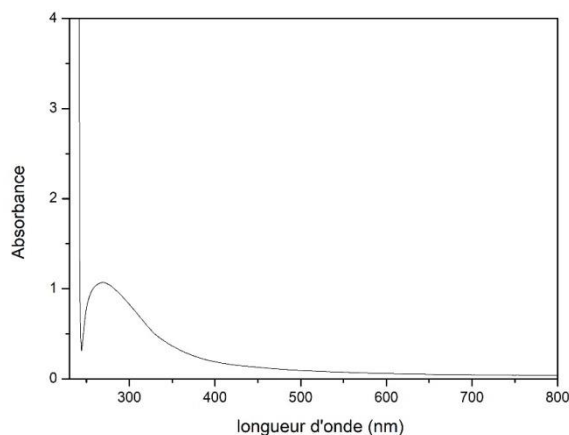


Image 12.B:spectres UV- Visible de chitosane

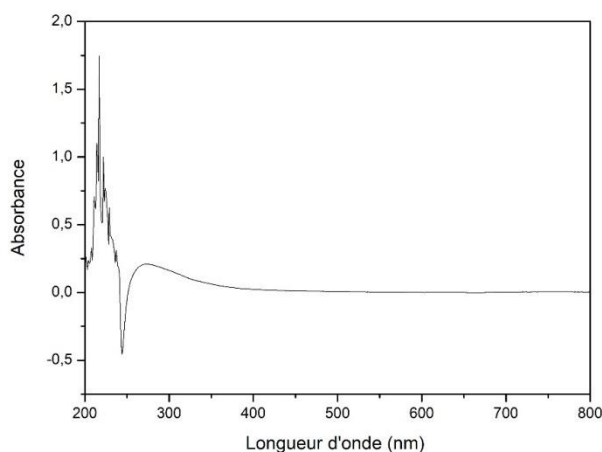


Image 12.C spectres UV- Visible de mélange chitosane-ZNO

Analyse Spectroscopique UV-Visible des Échantillons : l'oxyde de zinc (ZnO), Chitosane et leur Mélange Les trois spectres d'absorption UV-Visible présentés les propriétés optiques et la structure électronique des matériaux étudiés :

L'absorbance est tracée en fonction de la longueur d'onde (nm).

15. A Spectre de l'échantillon de ZnO : Le spectre du ZnO pur est caractérisé par une forte absorption dans la région UV, typique des semi-conducteurs à large bande interdite. On observe un

bord d'absorption abrupt (absorption edge) vers 380 nm, suivi d'une forte augmentation de l'absorbance dans l'UV profond. Cette absorption est due aux transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction du ZnO. Le pic d'absorption maximal (λ_{\max}) se situe autour de 370-380 nm, correspondant à son énergie de bande interdite. L'aspect "en V inversé" indique la nature de la bande interdite et l'efficacité de l'absorption photonique dans cette région

15.B Spectre de l'échantillon de Chitosane

Le spectre du chitosane pur présente une bande d'absorption caractéristique dans la région UV proche, avec un maximum d'absorption (λ_{\max}) aux alentours de 270 nm. Cette absorption est généralement attribuée aux transitions électroniques des groupes fonctionnels présents dans la structure du chitosane, tels que les liaisons amide résiduelles ou les impuretés chromophores. L'absence d'absorption significative dans la région visible (au-delà de 400 nm) est cohérente avec la nature transparente du chitosane dans cette gamme de longueurs d'onde.

15. c Spectre de l'échantillon du Mélange Chitosane_ZnO

. On observe la présence de la bande d'absorption du chitosane autour de 270 nm, bien que son intensité puisse être influencée par la concentration. L'absorption caractéristique du ZnO, avec son bord abrupt et son pic vers 380 nm. La forme générale du spectre du mélange est une combinaison additive des spectres individuels, suggérant une intégration réussie des deux matériaux. Un décalage du bord d'absorption du ZnO pourrait suggérer une modification de sa taille de particule ou de son environnement électronique due à la présence du chitosane.

III.3- Propriétés Électrochimiques

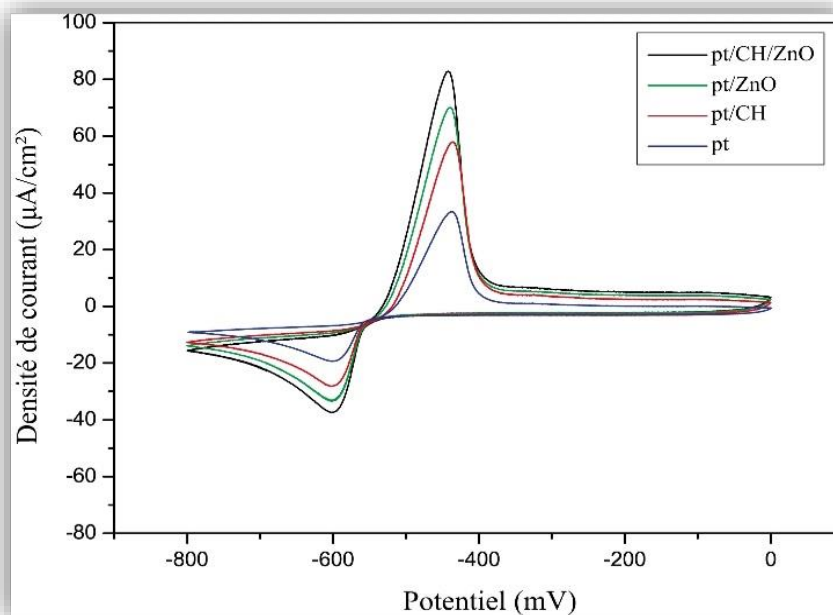


Image 13.A:diagramme de voltamètre cyclique des électrodes Pt/CH/ZNO, Pt/ZNO, Pt/CH et P avec déférente couches

On a fait des tests d'oxydation et de réduction du électrodes "pt" (platine), "pt/CH" (platine avec chitosane), "pt/ZnO" (platine avec oxyde de zinc) et "pt/CH/ZnO" (platine avec chitosane et oxyde de zinc). Avec déférente couches avec la voltamétrie cyclique en balayant la plage du potentiel -1V au 1 V avec une vitesse de scan de 10 mV/S.

Toutes les courbes présentent une paire de pics redox, indiquant une réaction électrochimique réversible. Il y a un pic d'oxydation (courant positif) et un pic de réduction (courant négatif).

Le pic d'oxydation pour "pt" est à environ -430 mV.

À mesure que l'on ajoute des couches ("pt/CH", "pt/ZnO", "pt/CH/ZnO"), le pic d'oxydation se déplace généralement vers des potentiels plus négatifs (environ -450 mV pour pt/CH et pt/ZnO, et -470 mV pour pt/CH/ZnO). Ce déplacement suggère que la modification, en particulier avec le chitosane et le ZnO, pourrait faciliter le processus d'oxydation en abaissant l'énergie requise pour le transfert d'électrons.

Le pic de réduction se déplace vers des potentiels plus négatifs, indiquant une amélioration du processus de réduction. L'électrode "pt" montre la plus faible densité de courant pour les pics d'oxydation et de réduction. Qu'en ajoute de "CH" (chitosane) ou de "ZnO" (oxyde de zinc) augmente significativement la densité de courant des pics.

Cela indique que ces matériaux améliorent l'activité électrochimique à la surface de l'électrode. L'électrode "pt/CH/ZnO" présente la densité de courant la plus élevée (le pic d'oxydation 80 et -38 pour le pic de réduction). Cela suggère un effet synergique entre le chitosane et l'oxyde de zinc, conduisant à une performance électrochimique bien meilleure par rapport aux modifications individuelles ou à l'électrode de platine nue.

Le graphique montre qu'en ajoutant des couches de chitosane et d'oxyde de zinc sur une électrode de platine, on peut améliorer considérablement sa capacité à faciliter une réaction électrochimique.

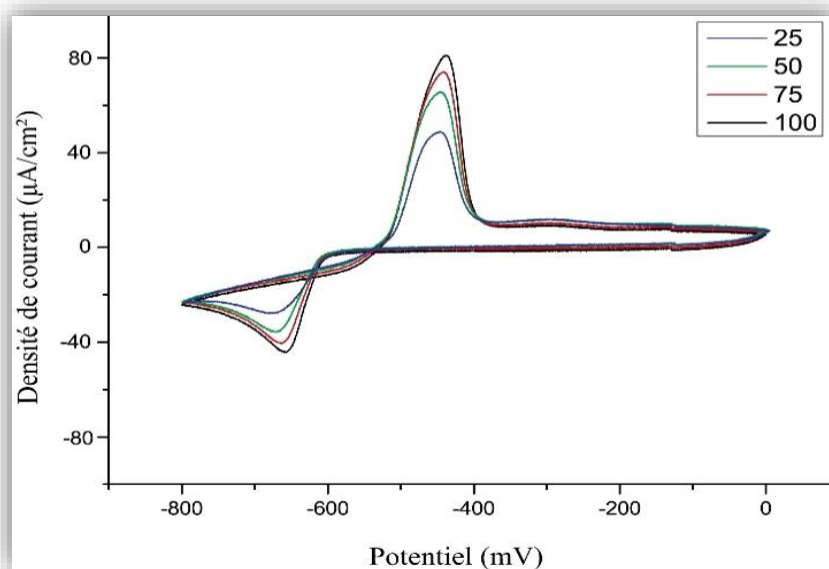


Image 13.B: diagramme de voltamétrie cyclique des électrodes modifiées avec différentes vitesses de balayage

On a fait des tests d'oxydation et de réduction des électrodes modifiées avec différentes vitesses de balayage

On a remarqué un pic d'oxydation (environ -450 mV) et un pic de réduction (environ -700 mV) pour une électrode modifiée, mesurées à différentes vitesses de balayage (25, 50, 75, 100 mV/s).

Densité du courant des pics d'oxydation et de réduction augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Les voltammogrammes révèlent un processus électrochimique redox sur l'électrode modifiée qui est contrôlé par la diffusion et présente une cinétique de transfert d'électrons lente, le classifiant comme irréversible et réversible en fonction de l'ampleur des décalages. L'augmentation du courant avec la vitesse de balayage confirme la participation des espèces diffusant vers l'électrode.

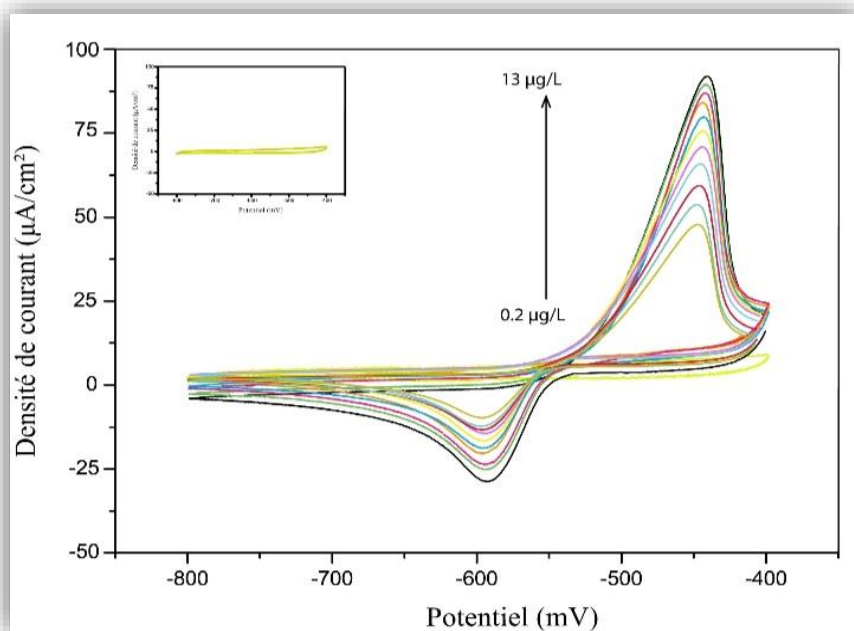


Image 13.C : diagramme de voltamètre cyclique des électrodes modifié avec déferente concentration de solution de Pb

On a fait des tests d'oxydation et de réduction du plomb dans l'ABS avec la voltamétrie cyclique en balayant la plage du potentiel -1V au 1V avec une vitesse de scan de 10mV/S.

On a fait des tests à de différentes concentrations du plomb et on a remarqué que le courant d'oxydation et réduction augmente régulièrement avec l'augmentation de la concentration du plomb dans l'électrolyte.

III.4- Reproductibilité

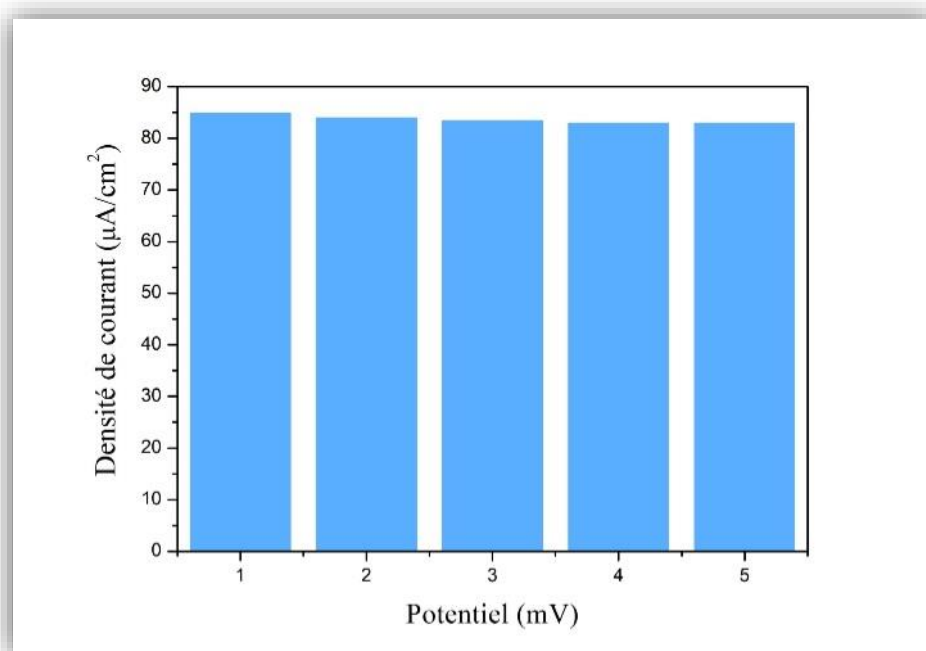


Image 14 : la reproductibilité

La reproductibilité du capteur tel que préparé a été évaluée par une série de 5 répétition. Toutes les barres affichent une densité de courant très similaire, se situant approximativement entre 84 et 85 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Il y a une légère diminution du courant au fur et à mesure des répétitions (ou d'une électrode à l'autre), mais cette variation est minime

III.5- Stabilité

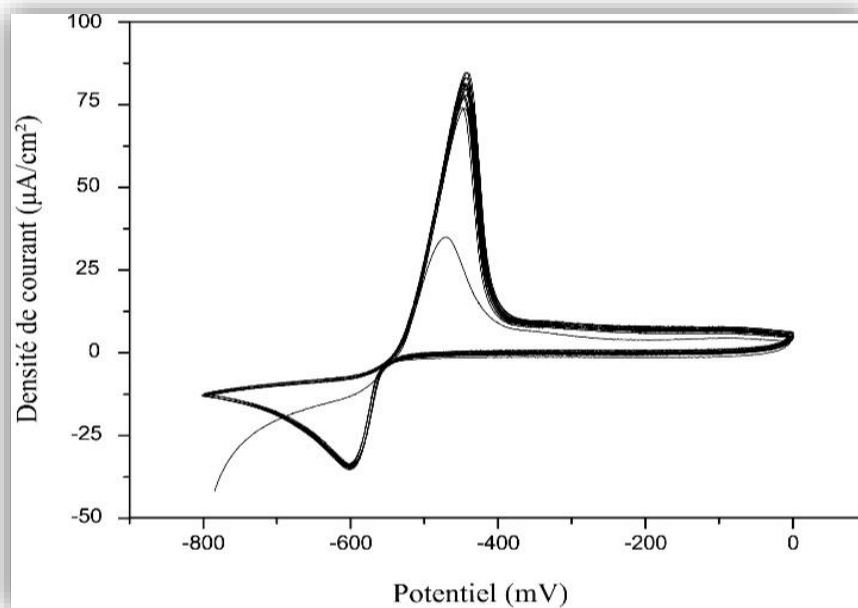


Image 15 : stabilité

Les voltammogrammes cyclique présenté (densité de courant en fonction du potentiel) est un outil diagnostique puissant pour évaluer la stabilité électrochimique d'une électrode modifiée. Plusieurs cycles successifs ont été observé similaire. .

On observe la plus frappante concernant la stabilité est la superposition parfaite des cycles successifs (les courbes fines et denses) après les premiers balayages. Cela indique une excellente stabilité des processus redox qui se déroulent à la surface de l'électrode. Les pics d'oxydation (autour de -450 mV) et de réduction (autour de -600 mV) conservent leur intensité (densité de courant) et leur position en potentiel.

CONCLUSION

Générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans une démarche innovante visant à développer une méthode de détection des ions plomb (Pb^{2+}) à la fois efficace, économique et respectueuse de l'environnement.

En valorisant le chitosane est un biopolymère naturel issu de la chitine.

nous avons conçu des capteurs impédimétriques simples, fonctionnalisés et performants.

Les électrodes élaborées ont démontré une excellente sensibilité électrochimique, une bonne stabilité et une capacité remarquable à détecter le plomb à des concentrations faibles, ce qui les rend particulièrement adaptées à la surveillance des denrées alimentaires contaminées. L'approche adoptée repose sur la synergie entre les propriétés de complexation du chitosane et les mécanismes de transfert d'électrons propres à l'impédancemétrie, permettant une réponse rapide et fiable sans recours à des équipements lourds ou coûteux.

Ces résultats ouvrent la voie à une stratégie des outils de contrôle sanitaire, notamment dans les contextes à ressources limitées ou en milieu rural.

Dans ce travail, plusieurs pistes d'amélioration et d'extension sont envisagées :

Intégration de nanomatériaux avancés tels que les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), de graphène ou de dioxyde de titane (TiO_2), afin d'augmenter la surface active de l'électrode et d'améliorer la conductivité et la sélectivité du capteur.

Optimisation de la sensibilité pour permettre la détection de concentrations ultra-faibles, en dessous des seuils réglementaires fixés par les autorités sanitaires internationales.

Renforcement de la sélectivité par l'ajout des agents complexants spécifiques ou de couches moléculaires reconnaissant sélectivement les ions Pb^{2+} .

Miniaturisation et portabilité des dispositifs, en vue de leur intégration dans des systèmes embarqués ou des capteurs connectés, utilisables directement sur le terrain pour des analyses rapides et autonomes.

Élargissement des applications vers d'autres matrices environnementales (eaux, sols) et vers la détection d'autres métaux lourds (Cd^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+}), dans une logique de surveillance globale de la pollution.

Donc les capteurs impédimétriques à base de chitosane représentent une solution prometteuse pour répondre aux défis croissants liés à la sécurité alimentaire et à la qualité environnementale.

Leur développement futur pourrait contribuer à bâtir des systèmes de contrôle intelligents, accessibles et durables, au service de la santé publique et de la préservation des ressources naturelles.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] _ **Ramade F.** 2005.Elément d'écologie, écologie appliquée. 6ème édition, Dunod, Paris.
- [2] _ **Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 11, pp. 2051–2066, 2006.**
- [3] _ **Biney A. T.,Amuzu D.,** Calamari N., Kaba I.L., Mbome H.,Naeve O., Ochumba O., Osibanjo V., Radegonde et M.A.H. Saad. 2008.
- [4] _ **Belanger David.**2009. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie international. Cannda,.
- [5] _ **LACOUÉ-LABARTHE Thomas.** 2007. *Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune Sepiaofficinalis et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires.* Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin. 200 p.
- [6] _ **Akins J. M.,** Schroeder J. A., Browert D. L., Aposhian, H. V. 1992. Evaluation of drosophilamelanogaster as an alternative animal for studying the neurotoxicity of heavy metals. Department of pharmacology and Toxicology and University Departement of Molecular and cellularbiology, University of Arizona, Tucson, AZ, USA, biometals, 5, 111, 120.
- [7] _ **Lu F.C.** 1991. Toxicologie, données générale, procédures d'évaluation, organes cibles, évaluation des risqué, édition Masson, Paris, 361 pp.
- [8] _ article en vedettes, l'oxyde de graphène est-il toxique ,29/11/2022.
- [9] **Chausse. A, Podgorica. F** .Thèse de doctorat, développement de capteur électrochimiques pour la détection De micropolluants prioritaires, 26/6/2018
- [10] **Gada.A.**Thèse de doctorat, détection gravimétrique d'ion lourds métalliques par les dérivés de Bisphénols corrélation entre résultats expérimentaux et modélisation par dit, 19/12/2019.
- [11] _ **Isabelle. Z,** veille technologique capteur de gaz, (2004_279_octobre_fabry) page 34.
- [12] _ les capteurs électrochimiques et biochimiques.PDF
- [13] _ **N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, G. Torri, G. Crini,** Applications of chitosane in food, Pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and

Références bibliographiques

[14] _P. Cazón, M. Vázquez, Applications of chitosane as food packaging materials. In Sustainable

Agriculture Reviews 36: Chitin and Chitosane: Applications in Food, Agriculture, Pharmacy, Medicine and Wastewater Treatment; G. Crini, E. Lichtfouse, Eds; Sustainable Agriculture Reviews; Springer: Cham, Switzerland, 2019; pp. 81–123. ISBN 978-3-030-16581-9.

[15] _ Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gao, X. Zhang, Determination of the degree of deacetylation

of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. Carbohydr Res 2005, 340, 1914–1917.

[16] _Y.G. Baklagina, V.V. Klechkovskaya, S.V. Kononova, V.A. Petrova, D.N. Poshina, A.S.

Orekhov, Y.A. Skorik, Polymorphic Modifications of Chitosan. Crystallogr. Rep. 2018, 63, 303–313.

[17] _J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming,

.Stepnowski, Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. Mar. Drugs 2010, 8, 1567–1636.

[18] _K. Ogawa, T. Yui, M. Miya, Dependence on the preparation procedure of the

Polymorphism and crystallinity of chitosan membranes. Biosci Biotech Biochem 1992, 56, 858–862.

[19] _S. Kumari, S.H.K. Annamareddy, S. Abanti, P.K. Rath, Physicochemical properties and

characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. Int. J. Biol. Macromol. 2017, 104, 1697–1705.

[20] _S.G. Kou, L.M. Peters, M.R. Mucalo, Chitosan: A review of sources and preparation

Références bibliographiques

methods. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 169, 85–94. **B. Arasukumar, G. Prabakaran, B. Gunalan, M. Moovendhan**, Chemical composition, structural features, surface morphology and bioactivities of chitosan derivatives from lobster (*Thenus unimaculatus*) shells. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 135, 1237–1245.

[21] **B. Arasukumar, G. Prabakaran, B. Gunalan, M. Moovendhan**, Chemical composition, structural features, surface morphology and bioactivities of chitosan derivatives from lobster (*Thenus unimaculatus*) shells. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 135, 1237–1245.

[22] **C Burgos-Díaz, M. Opazo-Navarrete, J.L. Palacios, T Barahona, Y. Mosi-Roa, F. Anguita-Barrales, M. Bustamante**, Synthesis of New Chitosan from an Endemic Chilean Crayfish Exoskeleton (*Parastacus pugnax*): Physicochemical and Biological Properties. *Polymers* 2021, 13, 2304.

[23] **D.R. Sahoo, T. Biswal, S. Acharya**, Synthesis, characterization and biomedical applications of Poly (methyl methacrylate)/Chitosan (derived from oyster shell powder). *Mater Today Proc.* 2022, 112, 1–5.

[24] **K. Mohan, A.R. Ganesan, T. Muralisankar, R. Jayakumar, P. Sathishkumar, V. Uthayakumar, R. Chandirasekar, N. Revathi**, Recent insights into the extraction, characterization, and bioactivities of chitin and chitosan from insects. *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 105, 17–42.

[25] **J. Ma, Y. Faqir, C. Tan, G. Khaliq**, Terrestrial insects as a promising source of chitosan and recent developments in its application for various industries. *Food Chem.* 2022, 373, 131407.

[26] **P.C. Mishra, M. Islam, R.K. Patel**, Removal of lead (II) by chitosan from aqueous medium.

Sep. Sci. Technol. 2013, 48, 1234–1242.

[27] **S.K. Shukla, A.K. Mishra, O.A. Arotiba, B.B. Mamba**, Chitosane-based nanomaterials: A state of the art review. *Int.J.Biol.Macromol.*2013.59.46_58

[28] **D. Kolodynska** Chitosane as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid. *Chem Eng J.*2011.173.520.529.

[29] **T. Liu, H. Chen, X. Tan, & A. Lin**, Efficient removal of Hg²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous

Solutions with polyaspartic acid: Influencing factors and mechanism analysis. *Chemical*

Engineering Science 2024, 287, 119726.

[30] **T. Brouri**, Thèse de Doctorat université de Paris-Est (2011).

[31] **Z. Mazouzen et N. Ben Abdeslam**, Mémoire de Master de l'Université A. Mira Béjaïa

[32] **Isabelle. Z** .veille technologique capteur de gaz, PDF (2004_279_octobre_fabry) page 34.

[33] **A. Motaharian, M.R.M. Hosseini**, Electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified by graphène nanosheets and molecularly imprinted polymer nanoparticles for determination of a chlordiazepoxide drug, *Anal. Methods* 8 (2016) 6305-6312. <https://doi.org/10.1039/C6AY01594H>.

[34] **Mezaache. L, Medjaaf. S**, Effet des paramètres d'électrodéposition sur la morphologie et la structure des films minces de CO-NI, Thèse de doctorat, 2017, page4