



HAL
open science

Développement d'un capteur électrochimique pour la détection des nitrates dans les eaux naturelles

Sherif Abed

► **To cite this version:**

Sherif Abed. Développement d'un capteur électrochimique pour la détection des nitrates dans les eaux naturelles. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30231 . tel-04006070

HAL Id: tel-04006070

<https://theses.hal.science/tel-04006070>

Submitted on 27 Feb 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
Sherif ABED**

Le 17 novembre 2022

**Développement d'un capteur électrochimique pour la détection
des nitrates dans les eaux naturelles**

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés et de l'Environnement**

Unités de recherche :

LGC - Laboratoire de Génie Chimique

LEGOS - Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale

Thèse dirigée par

Laurent MASSOT et Carole BARUS

Jury

Dr. Laurent BOUFFIER (Rapporteur) : Directeur de recherche CNRS, Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux

Dr. Florence GENESTE (Rapporteuse) : Directrice de recherche CNRS, Institut des Sciences Chimiques, Rennes

Pr. Pierre CHAMELOT (Examinateur) : Professeur Université de Toulouse III, Laboratoire de Génie Chimique

Dr. Mary-Lou TERCIER-WAEBER (Examinatrice) : Ingénieure de recherche, Université de Genève, Suisse

Dr. Arnaud DAVID (Invité) : Ingénieur Recherche et Développement, nke Instrumentation, Hennebont

Dr. Carole BARUS (Co-directrice de thèse) : Ingénieure de recherche CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse

Dr. Laurent MASSOT (Directeur de thèse) : Maître de conférences Université de Toulouse III, Laboratoire de Génie Chimique

Pr. Pierre GROS (Président) : Professeur Université de Toulouse III, Laboratoire de Génie Chimique

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier la direction du Laboratoire de Génie Chimique : Pascal FLOQUET, Pierre GROS et Christine FRANCES ainsi que Frédéric MARIN, directeur du Laboratoire d'Études en Géophysique et Océanographie Spatiales pour leur accueil dans les deux laboratoires de l'Université Paul Sabatier de Toulouse au cours ces trois années de thèse.

Je remercie également la région Occitanie et nke instrumentation pour le financement de ce projet et en particulier Arnaud DAVID et Damien MALAREDE de nke instrumentation pour le suivi de ces travaux.

Je tiens à remercier professeur Pierre GROS qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse, ainsi que docteur Florence GENESTE et docteur Laurent BOUFFIER qui ont acceptés de rapporter ce travail. J'associe à ces remerciements docteur Marie-Louise TERCIER WAEBER, ainsi que professeur Pierre CHAMELOT pour leur participation au jury.

Tout un manuscrit doit être encore rédigé pour remercier Laurent MASSOT, directeur de thèse. Si je suis finalement ici aujourd'hui, c'est grâce à ton accompagnement et c'est parce que j'ai aimé l'électrochimie que tu m'as enseignée lors de mon cursus universitaire. Je te remercie de m'avoir fait confiance pendant cette thèse de trois ans, précédée d'un stage de six mois. Merci pour tes conseils scientifiques et non scientifiques, pour ta pédagogie, pour ta patience et du fond du cœur, merci d'avoir été compréhensif dans les moments difficiles.

Je remercie aussi Carole BARUS, co-directrice de thèse. Merci Carole pour ton accompagnement durant la thèse et le stage, de m'avoir fait découvrir ce sujet multidisciplinaire. Je te remercie de t'avoir toujours rendue disponible, merci pour tes conseils rédactionnels et surtout pour ton soutien dans les moments difficiles.

Un grand merci au chef Pedro (aka Pierre CHAMELOT), chef d'équipe sels fondus dans laquelle j'ai effectué ma thèse au LGC. Merci pour les échanges constructifs qui ont eu lieu à 7h30 du matin.... Je retiendrai ton don de venir me parler de la nourriture en fin d'après-midi qui se termine par une knacki moutarde party.

Un énorme merci à Mathieu GIBILARO, que serait cette équipe sans Mathieu ? Merci pour toutes nos discussions agréables et pour tes conseils très utiles. Je ne pourrai jamais oublier toutes nos dégustations de thé. Et enfin, je te remercie pour tous les bons moments que nous avons passés dans le laboratoire ou en dehors de celui-ci.

Je remercie Danchang LE GRAND, ex-équipe LEGOS. Merci infiniment pour ton soutien, pour déjeuners remplis de discussions, de rires et de conseils, Sans toi, ces années n'auraient jamais été les mêmes.

Je voudrais ensuite remercier l'ensemble des thésards et stagiaires que j'ai eu plaisir de les côtoyer au cours des années passées au LGC, notamment : Julien C., Christophe, Maarten,

Théo, Thibaut, Julien P., Charaf, Nabil, Nina, Margot et plus particulièrement Alexandra BRUSQ, que j'ai encadré dans le cadre de son stage du Master 2, tu as apporté une grande contribution à ce travail et je t'en suis très reconnaissant. Je vous souhaite tous de bonheur et de réussite à la fois dans votre vie personnelle et professionnelle.

Merci aussi à Christelle CHIRON et Laure LATAPIE pour les analyses en chromatographie ionique et merci à Sandrine DESCLAUX pour la formation au microscope électronique à balayage.

Je remercie tous mes amis qui m'ont soutenu au cours de cet épreuve et qui m'ont toujours encouragé : Seif L., Anne E., Ahmad E., Caroline Y., Karim N., Ibrahima G., Théo S., Ambre C., Jordan DS., Eve L. et Charlotte STM.

Mes profonds remerciements vont à la fille que j'ai rencontré le 6 décembre 2019, et qui depuis est toujours à mes côtés dans les moments les plus difficiles avant les plaisantes. Merci Lauriane pour tout le temps que nous avons passé ensemble et que nous continuerons de passer ensemble.

Et enfin, je remercie ma famille de m'avoir soutenu et cru en moi. Ma grand-mère Layla, ma sœur Lobna, mon frère Amr, ma mère Sherifa et enfin mon père Akram, qui nous a quitté durant ma seconde année de thèse et à qui de dédie ce manuscrit, j'espère que tu es fier parce que j'ai écouté tous tes conseils et je ne cesse de les répéter : Sherif, tu es sur le bon chemin.

Sommaire

Glossaire	2
Introduction générale	4
Chapitre I : Analyse bibliographique et état de l'art	9
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse	44
Chapitre III : Modification de la surface active des électrodes	67
Chapitre IV : Dosage des nitrates dans les eaux naturelles	104
Conclusions générales et perspectives	137

Glossaire

Glossaire

- **Chaîne trophique** : aussi nommée chaîne alimentaire, correspond à la chaîne qui s'établit entre les organismes selon la façon dont ils se nourrissent. Elle comprend des producteurs (algues, plantes), des consommateurs primaires (herbivores), des consommateurs secondaires (carnivores), et des décomposeurs (par exemple les bactéries)
- **Rejets anthropiques** : rejets relatifs à l'activité humaine
- **Organisme autotrophe** : organisme capable de générer sa propre matière organique à partir d'éléments minéraux (carbone inorganique, CO₂)
- **Production primaire** : production de matière organique résultant de la photosynthèse par les organismes autotrophes
- **Colonne d'eau** : en océanographie et hydrologie, une colonne d'eau est une colonne conceptuelle de profondeur d'eau, partant de la surface jusqu'aux sédiments de fond. Elle est composée de mélange de compositions (thermique et physico chimique) différentes.
- **INOX 316L** : Alliage de Fer contenant du Cu (16 – 18%), Ni (10 – 14%) et Mo (2 – 3%).
- **PSU** : (*Practical Salinity Unit*) unité de salinité : 1 psu = 1 g de sel (NaCl) par kg d'eau de mer.
- **Limite de détection (LOD)** : la plus petite valeur détectée, n'appartenant pas à la droite d'étalonnage.
- **Limite de quantification (LOQ)** : la plus petite valeur quantifiée, le premier point appartenant à la droite d'étalonnage.

Introduction générale

Introduction générale

Les nitrates (NO_3^-) sont l'espèce azotée la plus assimilée par le phytoplancton et les plantes, utilisées par ces organismes autotrophes pour transformer le dioxyde de carbone (CO_2) inorganique en carbone organique via le processus de photosynthèse. Les nitrates sont donc des éléments clés de la chaîne trophique et à la base de la production primaire. Le cycle biogéochimique de l'azote, en participant à la séquestration CO_2 , un gaz à effet de serre aux conséquences majeures sur le climat, est donc étroitement lié au cycle du carbone.

Afin de mieux comprendre le cycle biogéochimique de l'azote océanique, son lien avec le cycle global du carbone et la régulation du climat, un suivi *in situ* de la concentration en nitrates dans l'océan à très haute résolution spatio-temporelle est nécessaire. Dans la zone euphotique, zone éclairée des mers et des océans, la concentration en nitrates peut atteindre de quelques nanomolaires et jusqu'à $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ dans les eaux profondes.

Paradoxalement, un excès de nitrates, dû notamment à l'utilisation croissante et excessive d'engrais azotés, présente un risque pour les écosystèmes aquatiques, en favorisant le phénomène d'eutrophisation responsable de la formation de marées vertes. La propagation massive d'algues à la surface de l'eau empêche la pénétration de la lumière du soleil, limitant la photosynthèse et entraînant un épuisement de l'oxygène dissous. Une surveillance continue de la qualité des eaux continentales et un suivi des rejets anthropiques de nitrates dans l'environnement sont donc nécessaires. Dans le

cadre de cette thèse, le choix a été fait d'étudier des eaux potables dont la concentration en nitrates est très inférieure à la limite de potabilité de $800 \mu\text{mol L}^{-1}$, fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé, afin de se placer dans les conditions les plus défavorables (faible conductivité, faible concentration) pour évaluer les performances des matériaux d'électrodes

La méthode classiquement employée pour détecter les nitrates est la colorimétrie, basée sur la réaction de Griess, nécessitant l'ajout de réactifs liquides, problématique pour une application *in situ*. Il existe également des capteurs optiques commerciaux mesurant directement la concentration en nitrates sans prétraitement, néanmoins des problèmes d'interférences aux ions bromure, aux carbonates et à la matière organique dissoute sont rencontrés. De plus, ces capteurs ne permettent pas de détecter des concentrations en nitrates inférieures à $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Les nitrates étant une espèce électro-active, les méthodes électrochimiques sont adaptées pour des applications *in situ* car elles ne nécessitent pas de prétraitement de l'échantillon et offrent un temps de réponse très rapide, une grande sélectivité et permettent la conception de capteurs de petites tailles et de faible consommation énergétique compatibles avec leur implémentation sur différentes plateformes et véhicules sous-marins.

L'objectif de ma thèse, qui se déroule dans le cadre du projet NESS (Nitrates Electrochemical SenSor), est de mettre au point un nouveau matériau d'électrode sensible, sélectif et stable dans le temps permettant de mesurer la concentration en nitrates sur toute la gamme de concentration observée dans les eaux naturelles. Ce travail effectué entre le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) et le Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS) a été cofinancé par la Région Occitanie et la société française nke Instrumentation basée à Hennebont.

Le contexte et les problématiques environnementales de ce projet sont présentés au chapitre I, suivi d'un état de l'art des différentes techniques de détection des nitrates et des capteurs existants.

Le second chapitre est consacré à la description des différentes techniques électrochimiques utilisées ainsi qu'à la présentation de l'ensemble des matériaux et divers dispositifs expérimentaux utilisés pour la préparation des électrodes de travail ainsi que pour la détection des nitrates.

Dans le chapitre III, les deux stratégies adoptées pour augmenter la surface active des électrodes de travail sont présentées : par dépôt électrolytique de cuivre sur des substrats métalliques pour former une électrode bimétallique et par modification de surface d'une électrode monométallique en cuivre. Les conditions expérimentales optimales pour la conception des électrodes bimétalliques sont déduites d'une étude de nucléation du cuivre. La modification de surface d'une électrode monométallique de

cuivre est réalisée par étapes de dissolution/dépôt dont les conditions doivent être optimisées.

La stabilité des électrodes ainsi formées est évaluée dans l'eau de mer, un environnement réputé corrosif à l'égard des métaux au chapitre IV. Les performances de ces différentes électrodes sont également comparées dans ce chapitre IV vis-à-vis de la détection des nitrates dans l'eau de mer et l'eau douce.

Chapitre I

Analyse bibliographique et état de l'art

Sommaire

Introduction	11
I- Pourquoi détecter les nitrates ?	12
I.1 Les nitrates et le cycle du carbone	12
I.2 Enjeux du dosage des nitrates dans l'eau de mer	14
I.2.1 Distribution des nitrates dans l'océan	14
I.2.2 Verrous scientifiques de la détection dans l'eau de mer	17
I.3 Enjeux du dosage des nitrates dans les eaux continentales	20
I.3.1 Pollution nitrée et eutrophisation	20
I.3.2 Verrous scientifiques de la détection dans l'eau douce	22
I.4 Spécifications du capteur nitrates	23
II- Détection des nitrates : état de l'art	24
II.1 Capteurs colorimétriques	24
II.2 Capteurs optiques.....	27
II.3 Détection électrochimique	30
II.3.1 Capteur potentiométrique.....	31
II.3.2 Détection voltammétrique	32
Conclusions	34
Références.....	36

Chapitre 1 : Analyse bibliographique et état de l'art

Introduction

L'objectif du projet NESS (Nitrate Electrochemical Sensor) est de développer un capteur électrochimique pour la détection directe et le dosage des nitrates (i) à de très faibles concentrations dans l'eau de mer et (ii) dans des matrices peu conductrices telles que les eaux douces continentales.

Pour répondre aux besoins de sélectivité, de stabilité et de sensibilité d'un tel capteur, la recherche et la mise au point de nouveaux matériaux d'électrode représente le verrou scientifique de ce projet. L'objectif de cette thèse est donc de proposer de tels matériaux et de maîtriser les conditions expérimentales de leur conception via les techniques électrochimiques.

La première partie de ce chapitre présente l'intérêt de suivre la concentration des nitrates dans les eaux naturelles.

La deuxième partie est consacrée à l'état de l'art sur les différentes techniques de détection et les capteurs nitrates existants à ce jour. Les avantages et les inconvénients de chaque technique sont discutés ainsi que le choix d'utiliser l'électrochimie pour détecter et doser les nitrates.

I- Pourquoi détecter les nitrates ?

I.1 Les nitrates et le cycle du carbone

Les rejets anthropiques de dioxyde de carbone (CO₂) par la combustion de ressources fossiles perturbent le cycle naturel du carbone et ont contribué à l'augmentation de la teneur en CO₂ atmosphérique de plus de 75 % par rapport à l'époque préindustrielle [1 ; 2]. Ce gaz à effet de serre a été identifié comme la principale cause du réchauffement climatique observé au cours des 30 dernières années [3].

Le CO₂ atmosphérique est en partie absorbé par les écosystèmes aquatiques et terrestres, ce qui est une des raisons expliquant pourquoi les océans sont le plus grand réservoir de carbone de la terre [2]. Environ un quart du dioxyde de carbone émis par les activités humaines se retrouve stocké dans les océans et est donc exclu de la circulation naturelle pendant plusieurs centaines d'années, contribuant ainsi à limiter les effets du réchauffement climatique [4]. Hungate *et al.* affirment que la séquestration du CO₂ dans les écosystèmes marins est limitée par la disponibilité de l'azote et particulièrement des nitrates comme illustré sur le schéma de la pompe biologique présenté à la Figure I.1 [5 ; 6].

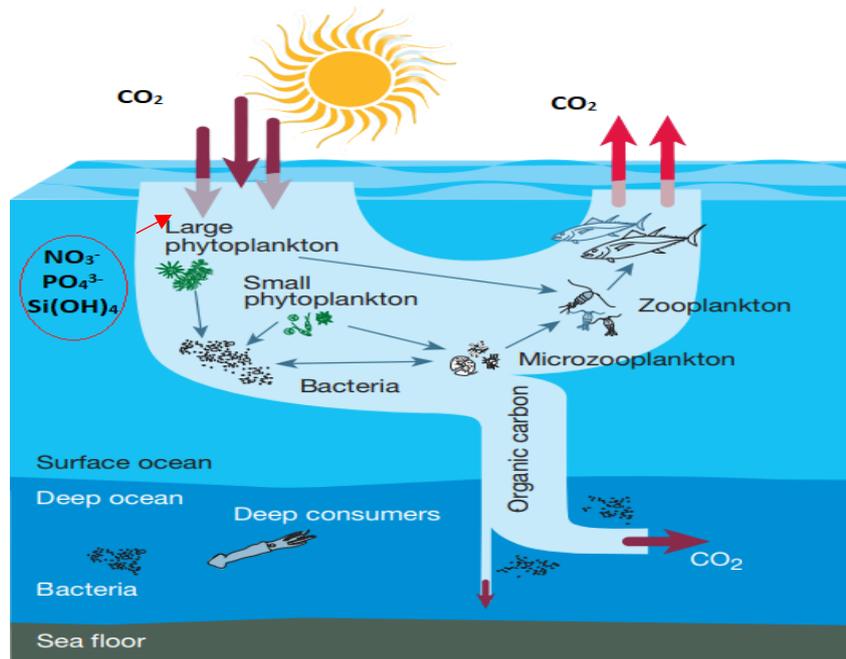
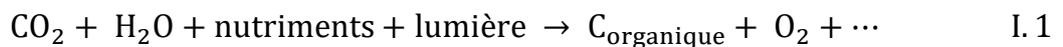


Figure I.1 : La pompe à carbone biologique (adaptée de [6])

En effet, lors de la photosynthèse, les organismes autotrophes utilisent l'énergie du soleil et les nutriments (nitrates (NO_3^-), silicates (Si(OH)_4), phosphates (PO_4^{3-}), fer...) pour transformer le CO_2 inorganique en carbone organique et dioxygène selon l'équation (I.1) [7] :



Les nutriments, dont les nitrates, sont donc des éléments clés nécessaires à la croissance des espèces photosynthétiques (plantes, phytoplancton). Leur disponibilité limite la production primaire illustrant le lien étroit entre le cycle du carbone et celui de l'azote.

Les nitrates étant la forme azotée la plus assimilée par les organismes autotrophes, le suivi de leur concentration à haute résolution spatio-temporelle permettra ainsi d'améliorer la compréhension des principaux cycles biogéochimiques et leur impact dans la régulation du climat.

I.2 Enjeux du dosage des nitrates dans l'eau de mer

I.2.1 Distribution des nitrates dans l'océan

Dans les océans, la concentration en nitrates n'est pas uniforme selon la profondeur d'eau dont les profils verticaux moyens sont présentés sur la Figure I.2.

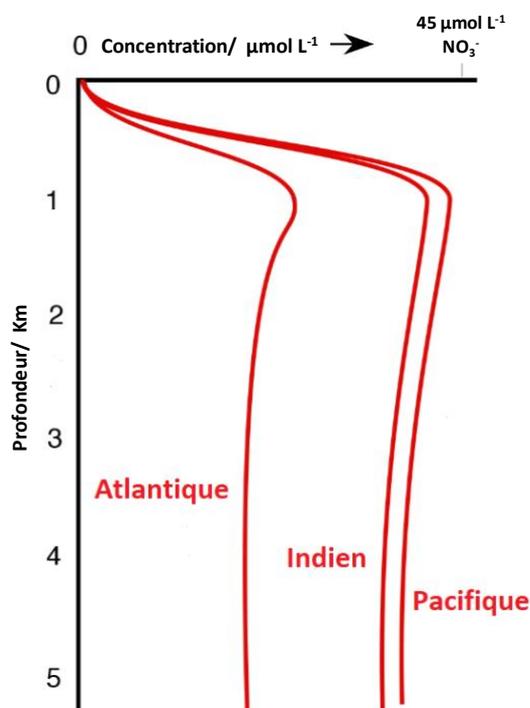


Figure I.2 : Profils verticaux moyens de la concentration en nitrates dans les océans [8]

Ces profils soulignent des faibles concentrations en nitrates, de l'ordre de quelques nanomolaires dans les eaux de surface, pour atteindre un maximum de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ en profondeur [9].

Ces profils caractéristiques sont dus à la circulation des masses d'eaux au niveau de l'océan global. Cette circulation, appelée la circulation thermohaline, illustrée à la Figure I.3 est contrôlée par les vents de surface, la rotation de la terre, la température et la salinité des eaux [9 ; 10]. Elle est régie par deux moteurs : la température et la salinité. En effet, ces deux paramètres ont une influence sur la densité de l'eau qui diminue quand la température augmente et qui augmente quand la température diminue. Par conséquent, selon les zones géographiques, l'eau va donc remonter vers la surface, ou au contraire plonger, entraînant l'apparition de divers courants comme illustré sur la Figure I.3.

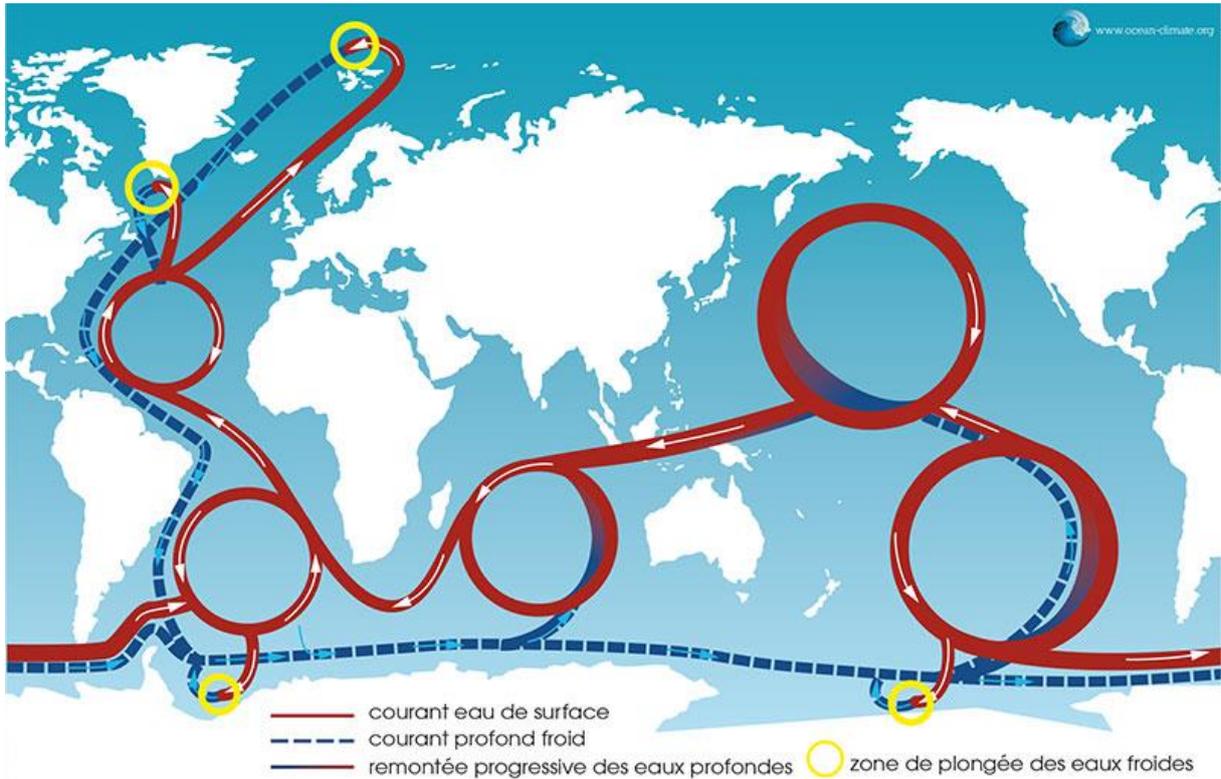


Figure I.3

: Schéma simplifié de la circulation thermohaline [11]

D'une manière globale, il est observé que les eaux de surface chaudes (en rouge sur la Figure I.3) au niveau de l'équateur se déplacent avec les courants vers les pôles et se refroidissent. La formation de glace constituée d'eau douce aux pôles entraîne une augmentation de la densité des eaux de surface et ces dernières plongent sous les eaux de plus faibles densités jusqu'à atteindre l'équilibre hydrostatique à environ 3000 m de profondeur. Les eaux profondes se déplacent ensuite vers les zones les plus équatoriales où elles se réchauffent et remontent à la surface. Au cours de ce trajet, qui dure environ 1000 ans, les eaux profondes s'enrichissent en éléments nutritifs, dont les nitrates, par dissolution et reminéralisation des particules marines. La colonne d'eau se compose donc

de différents strates appelées masses d'eau. Chaque masse d'eau a une composition et des caractéristiques physiques et physico-chimiques particulières appelées traceurs. Les nitrates, silicates et phosphates font partie de ces traceurs conjointement avec la température, la salinité, la pression et la concentration en O_2 . Leur connaissance permet d'identifier les masses d'eau océaniques ou de caractériser leur mélange et d'en déterminer leur origine. Le mouvement des masses d'eau océaniques à l'échelle planétaire joue un grand rôle dans la régulation des flux de chaleur à la surface de la Terre et par là même sur le climat d'où l'importance de suivre leur évolution [12].

Des capteurs de température, de salinité, de pression et de mesure de la concentration en O_2 existent déjà. Largement déployés dans les mers et océans du globe, ils fournissent une bonne couverture spatio-temporelle en données dites physiques. Au contraire, peu de capteurs *in situ* permettent de suivre l'évolution de la concentration en sels nutritifs (NO_3^- , PO_4^{3-} , $Si(OH)_4$) et il est nécessaire de progresser dans le développement et la mise à disposition de tels capteurs.

1.2.2 Verrous scientifiques de la détection dans l'eau de mer

La zone sous la surface de l'océan exposée à une lumière suffisante pour que la photosynthèse se produise, est appelée zone euphotique. C'est la zone la plus riche du point de vue biologique (production primaire avec la présence de phytoplancton, zooplancton, coraux, poissons et animaux), écologique (échanges avec l'atmosphère et pompe biologique pour la séquestration du CO_2) et enfin sociétal (zones de pêche et transports maritimes).

La concentration en nitrates y est très faible de l'ordre de quelques nanomolaires (Figure I.2). Dans cette zone, il est indispensable d'avoir un capteur de très grande sensibilité pouvant mesurer des concentrations les plus faibles possibles ($\ll 1 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Afin d'obtenir une large résolution spatio-temporelle des données en nitrates, plusieurs plateformes et véhicules sous-marins sont à disposition dont les contraintes sont différentes. La Figure I.4 présente l'ensemble des moyens d'observation existants.

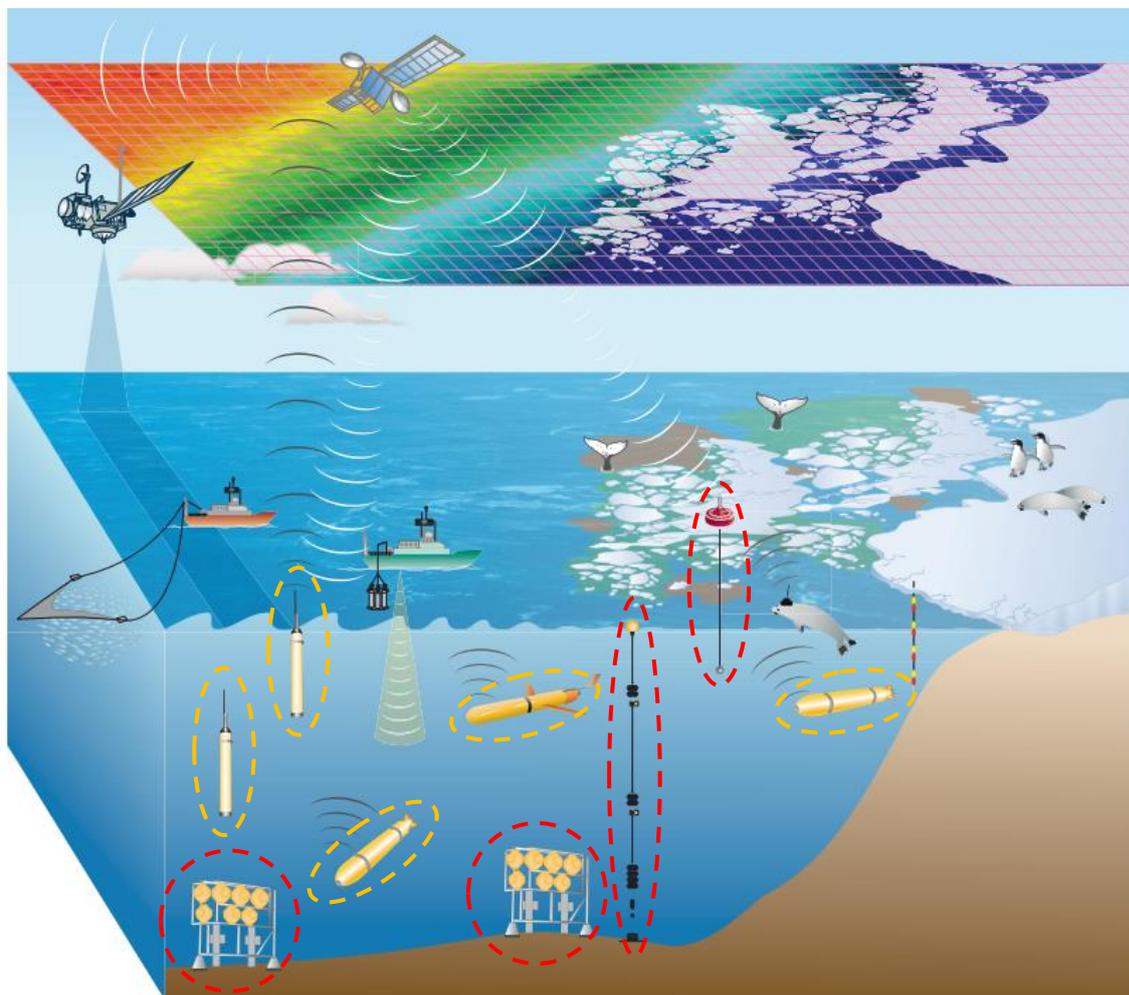


Figure I.4 : Systèmes d'observations océanographiques (adaptée de [13])

Les plateformes fixes (en rouge) comprenant les bouées instrumentées, les lignes de mouillage et les observatoires de fond de mer, sont déployées à un point fixe, sur des échelles de temps plus ou moins variables (de quelques semaines à plusieurs années). L'implémentation de capteurs sur ce type de plateforme permet d'étudier l'évolution temporelle des variables observées. Si la taille et le poids des capteurs ne sont pas problématiques sur ces plateformes, la stabilité de la mesure dans le temps est clairement le défi à relever pour le développement du capteur NESS.

Au contraire, sur les véhicules sous-marins tels que les gliders et les profileurs (indiqués en jaunes), la taille et le poids ont une grande importance mais également la consommation énergétique qui doit être la plus faible possible car limitée aux seules batteries du véhicule. La stabilité demeure également primordiale, les véhicules étant déployés sur de longues périodes. Enfin, le temps de réponse du capteur est un paramètre important et doit être compatible avec la vitesse de déplacement du véhicule, d'où l'intérêt d'une détection directe des nitrates.

I.3 Enjeux du dosage des nitrates dans les eaux continentales

I.3.1 Pollution nitrée et eutrophisation

Il y a plus d'un siècle, la fixation biologique naturelle de l'azote était le seul processus majeur qui transformait le N_2 atmosphérique en formes réactives et biologiquement disponibles (NO_3^- , NO_2^- , NH_3 , NH_4^+ , ...) [14 ; 15]. Depuis lors, la production d'ammoniac à l'échelle industrielle par le procédé Haber-Bosch (fixation synthétique du N_2) et l'utilisation généralisée et intensive d'engrais azotés pour l'agriculture ont joué un rôle important dans la modification du cycle historique de l'azote [16 ; 17]. Les nitrates étant solubles dans l'eau, ils sont facilement éliminés du sol, principalement par lixiviation (eaux de pluie), lessivés vers les eaux souterraines, les rivières et les eaux côtières [18]. Cette lixiviation dégrade la qualité de l'eau entraînant des pollutions nitrées favorisant l'eutrophisation

généralisée des eaux douces et côtières [19 - 21]. L'eutrophisation est un processus écologique résultant d'une augmentation rapide de la production primaire et la prolifération massive du phytoplancton, on parle d'efflorescence algale (bloom) pouvant conduire à des marées vertes comme le montre la Figure I.5 pour une plage bretonne en avril 2020.



Figure I.5 : Marée verte (eutrophisation) de la plage de Saint-Michel-en-Grève, en Bretagne en avril 2020 (adaptée de [22])

Cette accumulation d'algues diminue la transparence de l'eau. La pénétration de la lumière du soleil est donc limitée, empêchant les organismes autotrophes de faire la photosynthèse. Ces conditions entraînent une hypoxie du milieu, causant l'asphyxie des poissons et d'autres organismes aérobies, réduisant donc la biodiversité du milieu [23].

De plus, la décomposition des algues est à l'origine de problèmes sanitaires liés aux émissions du sulfure d'hydrogène gazeux (H_2S). À 1100 ppmv (partie par million en volume), ce gaz peut être mortel pour l'homme et les animaux [24].

I.3.2 Verrous scientifiques de la détection dans l'eau douce

Afin de surveiller la qualité des eaux continentales et suivre les rejets anthropiques en nitrates, le développement d'un capteur électrochimique sensible, permettant un suivi *in situ* de la concentration en nitrates dans un milieu peu conducteur, tel que les eaux douces continentales, est nécessaire. En effet, la conductivité de l'eau douce est environ 1000 fois inférieure à celle de l'eau de mer.

La concentration en nitrates dans les eaux continentales dépend fortement des activités anthropiques dans la région (agriculture intensive, procédés industriels). La limite de potabilité de l'eau, indiquée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), est fixée à $50 \text{ mg}(\text{NO}_3^-) \text{ L}^{-1}$ soit $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$. Dans cette thèse, il a été choisi de travailler avec des eaux douces potables, de concentrations largement inférieures à la limite de potabilité, afin de se placer dans des conditions les plus défavorables (faible concentration, faible conductivité) pour éprouver la méthode analytique et les matériaux d'électrodes proposés.

I.4 Spécifications du capteur nitrates

Comme présenté dans ce chapitre, les verrous et enjeux de la détection des nitrates sont différents pour les deux matrices d'eaux ciblées. Les spécifications du capteur nitrates sont rassemblées pour chaque matrice dans le Tableau I.1.

	Eau de mer	Eau douce
pH	≈ 7	≈ 7
Concentrations NO₃⁻	Quelques nmol L ⁻¹ – 50 μmol L ⁻¹	≤ 0,8 mmol L ⁻¹
Conductivité	56 mS cm ⁻¹	0,05 – 0,08 mS cm ⁻¹
Température	0 – 40°C	0 – 40°C
Pression	0 – 300 bar	-
Durée de déploiement	Quelques mois/années	Variable

Tableau I.1 : Spécifications du capteur nitrates

Dans l'eau de mer, il est nécessaire d'avoir un capteur très sensible pour détecter des concentrations en nitrates de l'ordre de quelques nanomolaires jusqu'à 50 μmol L⁻¹. Dans les eaux douces, le défi va se jouer sur le développement d'un capteur qui soit assez sensible pour fonctionner dans ce milieu très peu conducteur.

Selon les objectifs de mission fixés, le moyen d'observation utilisé (plateformes ou véhicules sous-marin) et la position géographique (côtier, océan ouvert), les durées de

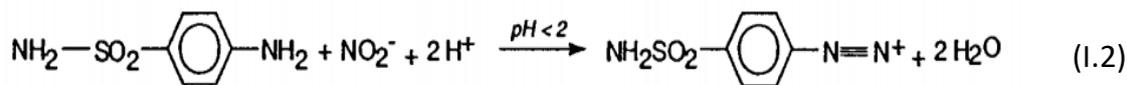
déploiement peuvent atteindre plusieurs années sans intervention, dans des milieux corrosifs, notamment dans l'eau de mer avec la présence des ions chlorure. La stabilité de la mesure est donc un paramètre important, particulièrement dans l'environnement marin où les interventions/visites sur les capteurs/plateformes d'observations sont très compliquées (par rapport aux eaux continentales).

II- Détection des nitrates : état de l'art

Actuellement, les capteurs existants pour la détection des nitrates dans les eaux naturelles sont basés principalement sur trois techniques de détection : colorimétriques, optiques (ultraviolet) et électrochimiques [25].

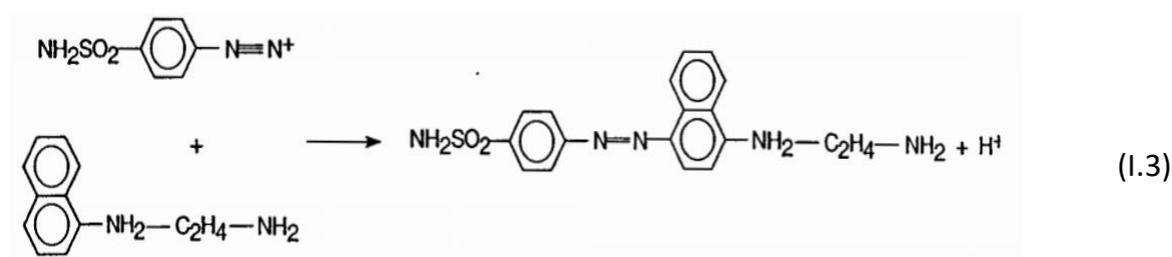
II.1 Capteurs colorimétriques

La colorimétrie, basée sur la réaction de Griess, est la méthode de référence pour déterminer la concentration des nitrates dans l'eau [26 - 28]. Cette méthode consiste à réduire les nitrates en nitrites au contact d'une colonne de cadmium puis de complexer les ions nitrite avec du sulfanilamide (para-aminobenzènesulfamide) en milieu acide pour former un diazoïque selon la réaction I.2. Le diazoïque ainsi formé réagit ensuite avec l'EDTA (ÉthylèneDiamineTétraAcétique) diamine pour former un colorant azoïque rose (réaction I.3) qui est détecté par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 543 nm [29].



Sulfanilamide

Diazoïque



Complexe azoïque

EDTA

La concentration en nitrates est déterminée d'après la loi de Beer-Lambert (1.4) :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (1.4)$$

avec (A) = absorbance, (ϵ) = coefficient d'extinction molaire ou d'absorptivité propre à l'entité chimique (constante) en $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, (l) = la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré en cm et (C) = la concentration de l'entité chimique en mol L^{-1} .

Un analyseur chimique submersible (SCANNER) a été développé en 1986 par Johnson *et al.* pour effectuer des analyses de concentration d' O_2 , de température, de pression, de nitrates, de nitrites et de phosphates *in situ* dans l'océan [30]. Le capteur est basé sur un système d'injection de flux pour automatiser les déterminations colorimétriques. Ce

capteur a été testé à des pressions de 330 bar en laboratoire et à des profondeurs de 2500 m (250 bar) dans l'océan et présente une limite de détection (LOD) en nitrates de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ [31].

En 2003, Thouron *et al.* ont développé un Analyseur de Nutriments Autonome *In Situ* (ANAIS). Cet analyseur a fonctionné *in situ* jusqu'à une pression 100 bar donnant une réponse linéaire jusqu'à $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de nitrates avec une LOD inférieure à $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ [32].

Plus récemment, la technologie micro-fluidique *lab-on-chip* (LOC) a permis la miniaturisation des méthodes colorimétriques et de considérablement diminuer le volume des réactifs [33 ; 34]. Le capteur LOC présenté sur la Figure I.6 a été déployé par Beaton *et al.* sur un profileur de type ARGO (PROVOR) pour détecter les nitrates et les phosphates dans l'Atlantique Nord-Est et la mer Méditerranée [33]. Le capteur a permis de mesurer les nitrates avec une LOD de $0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$.

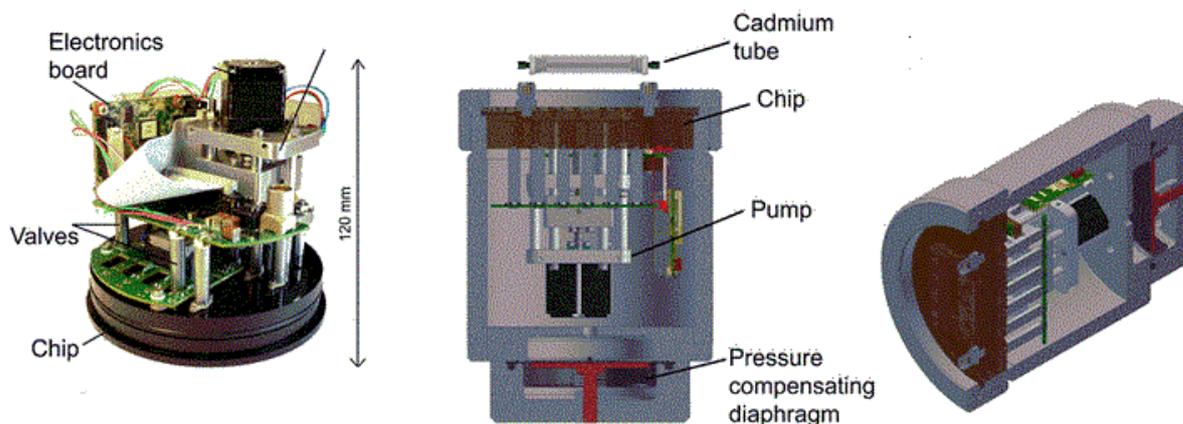


Figure I.6 : Photographies de l'intérieur du capteur LOC [34]

Bien que les méthodes colorimétriques offrent une excellente sensibilité, l'utilisation de réactifs liquides nécessite de remplacer régulièrement les poches de réactifs embarquées, rendant ces méthodes peu adaptées aux déploiements de longues durées [25 ; 35].

II.2 Capteurs optiques

La détection optique Ultraviolet (UV) des nitrates est directe et grâce à la loi de *Beer-Lambert* (équation I.4), il est possible de remonter à la concentration en nitrates de l'échantillon [36].

Des capteurs basés sur la détection UV sont actuellement commercialisés :

- le capteur spectral UV OPUS, élaboré en Allemagne par la société *TriOS GmbH*® [37-39],
- les capteurs américains ISUS (*In Situ Ultraviolet Spectrophotometer*) et SUNA (*Submersible Ultraviolet Nitrates Analyser*), développés par *Seabird scientific*® [40 ; 41].

Ces capteurs UV se caractérisent par des temps de réponse rapides, une petite taille, une faible consommation d'énergie et sont adaptables sur les profileurs de type ARGO comme illustré sur la Figure I.7 pour le profileur ProvorCTS5 de nke instrumentation [42].

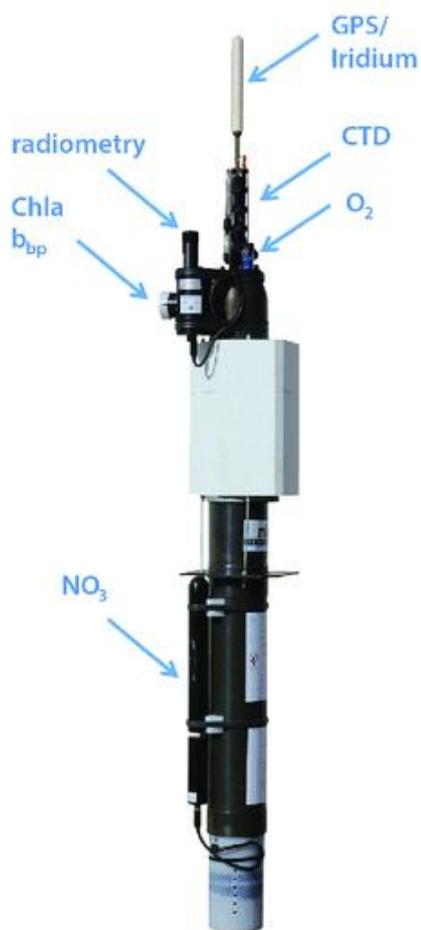


Figure I.7 : Photographie du profileur ProvorCTS5 de nke instrumentation équipé d'un capteur nitrates SUNA

En Août 2022, sur les 3921 profileurs ARGO sillonnant les mers et les océans, 185 profileurs étaient équipés de capteurs SUNA dont les positions GPS sont présentées sur la Figure I.8.

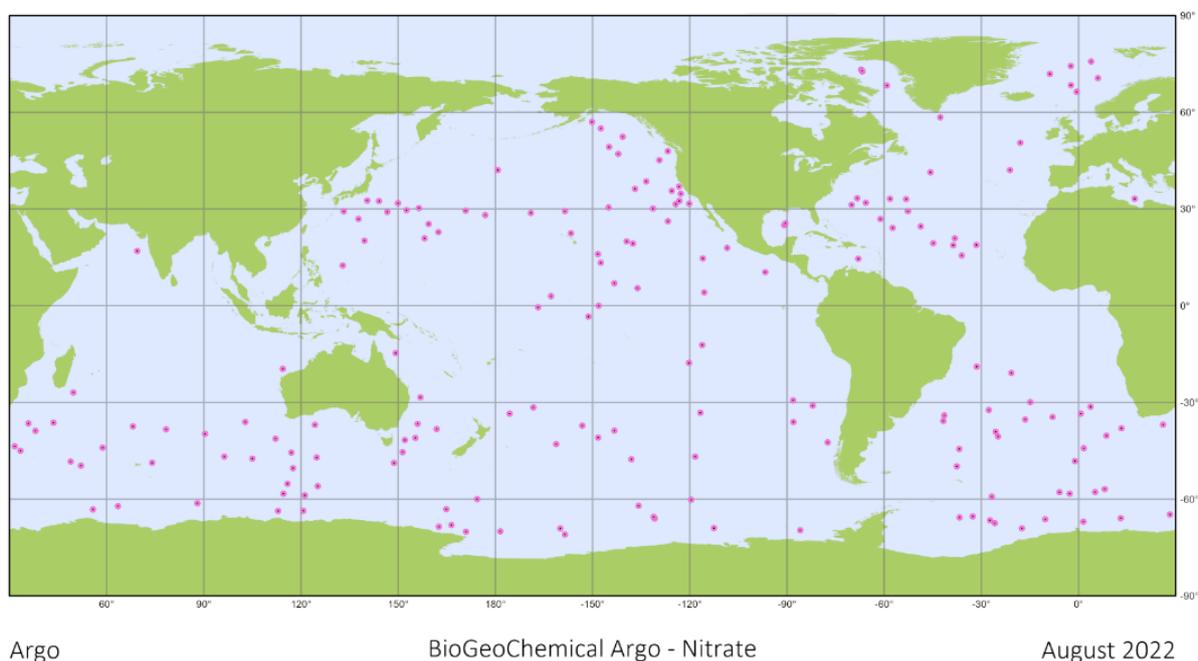


Figure I.8 Position GPS de profileurs ARGO équipés de capteurs SUNA déployés en Août 2022

Cependant, les capteurs UV optiques sont très sensibles aux variations de turbidité et souffrent d'interférents tels que la matière organique dissoute (CDOM) et les ions bromure (Br^-). Pour pallier ce problème, des traitements mathématiques et des algorithmes de correction ont été développés permettant d'abaisser leur LOD à $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ et leur LOQ (limite de quantification) à $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ [25 ; 43 – 45].

II.3 Détection électrochimique

L'utilisation de méthodes électrochimiques pour le dosage direct des nitrates, espèce électroactive, a été rapportée pour la première fois par Faraday en 1834 [46]. Les

techniques de détection électrochimique peuvent être divisées en deux types : potentiométrique et voltammétrique [47].

II.3.1 Capteur potentiométrique

La détection des nitrates avec un capteur potentiométrique se fait à l'aide d'une électrode sélective d'ion (ISE : *Ion Selective Electrode*). Ces électrodes sont constituées d'un élément sensible (membrane en verre, membrane liquide, membrane enzymatique, etc....) comportant un ionophore (molécule, ou groupement de molécules, insérée dans la membrane facilitant le transfert d'ions et augmentant la sélectivité de l'électrode) ou un échangeur d'ions qui peut être neutre ou chargé [48 - 50]. La membrane sépare la solution à doser d'une solution de composition constante (ou un solide). L'électrode de référence, plongée dans la solution à analyser, vient fixer le potentiel de surface interne de la membrane. L'électrode indicatrice mesure le potentiel de surface externe de la membrane lors du transfert d'ions. La mesure de la différence entre les potentiels de surface interne et externe permet de remonter à la concentration en nitrates.

Cependant, les ions OH^- et Cl^- sont des interférents à la détection des nitrates [51 ; 52]. En conséquence, des prétraitements sont nécessaires tels qu'un dessalement et/ou une acidification [53 ; 54].

Cuartero *et al.* [55] ont déployé avec succès durant 23 heures à Arcachon un capteur potentiométrique couplé à un module de dessalement qui a permis de détecter la concentration en nitrates avec une LOD de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$. Cette LOD est toujours trop élevée

pour répondre aux besoins des océanographes et la méthode nécessite un prétraitement de l'échantillon ne correspondant pas aux objectifs fixés du projet NESS.

II.3.2 Détection voltammétrique

Diverses approches ont été explorées pour étudier l'électroréduction des nitrates par voltammétrie cyclique, voltammétrie linéaire et voltammétrie à vague carrée avec un grand nombre de substrats métalliques tels que Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Cd, Pb, Ag, Ti, Au, Sn, Ni, Zn et Cu [56 - 66]. Cependant, les résultats obtenus avec les électrodes monométalliques ne sont pas suffisamment sensibles pour la détection de faibles concentrations en nitrates. Une sensibilité accrue peut être obtenue à l'aide d'électrodes bimétalliques grâce à l'augmentation de leur surface active [64 - 66]. En effet, Fajerweg *et al.* [65] ont comparé la détection des nitrates sur des électrodes Au, Ag et sur une électrode en or modifiée avec des nanoparticules d'argent (AgNPs/Au). Cette dernière électrode bimétallique s'est montrée plus sensible que les électrodes monométalliques vis à vis de la détection directe des nitrates dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) de pH=4,5 sans traitement préalable de l'échantillon pour une concentration en nitrates de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Les travaux sur cette électrode AgNPs/Au ont été poursuivis au Laboratoire d'Études en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS) par Chen *et al.* [67] mettant en évidence l'importance du dépôt d'argent et son influence directe sur la sensibilité de l'électrode par une étude de la charge du dépôt électrolytique des nanoparticules d'argent. La LOD a été abaissée à $0,39 \mu\text{mol L}^{-1}$ dans une solution de NaCl à pH = 4,5. Cependant quelques soucis

de répétabilité ont été constatés ainsi que l'impossibilité de détecter les nitrates à pH = 7, soulevant des doutes quant au choix des métaux constitutifs de cette électrode.

Comme le rapportent plusieurs études, le cuivre est reconnu comme un des meilleurs promoteurs de l'électroréduction des nitrates, comparé aux autres métaux [68 - 70]. Il possède également des propriétés de résistance à l'encrassement biologique (*biofouling*) qui peuvent être intéressantes pour l'application de capteur *in situ* visée.

Par conséquent, il a été choisi comme matériau d'électrode sous forme de :

- i. métal électrodéposé sur différents substrats métalliques,
- ii. métal massif modifié en surface afin d'augmenter sa sensibilité.

Afin de répondre aux exigences de sensibilité et de stabilité de la mesure des nitrates, il est essentiel de maîtriser les processus de modification de surface des électrodes (dépôt électrolytique, traitement de surface) et d'optimiser les conditions opératoires en conséquence. Ce travail représente l'enjeu scientifique majeur de ce projet.

Conclusions

Les nitrates sont à la base de la production primaire impliqués dans le processus de photosynthèse. Le suivi de leur concentration *in situ* dans les écosystèmes aquatiques représente un défi écologique et sociétal majeur, les nitrates participant à la séquestration du CO₂ atmosphérique, un gaz à effet de serre, en lien avec le réchauffement climatique.

Dans l'eau de mer, afin d'améliorer notre compréhension des grands cycles biogéochimiques, il est primordial de développer un capteur *in situ*, autonome, sélectif, stable dans le temps, possédant une faible consommation énergétique, un temps de réponse rapide et permettant de mesurer à haute résolution spatio-temporelle de faibles concentrations en nitrates jusqu'à quelques nanomolaires.

Par ailleurs, les rejets anthropiques en nitrates de l'agriculture et l'industrie ont conduit à une augmentation significative de la concentration en nitrates des eaux continentales, entraînant des pollutions par eutrophisation du milieu. Si les concentrations sont plus élevées dans cette matrice, elle est aussi très peu conductrice demandant des méthodes d'analyses adaptées à cette contrainte.

À ce jour, aucun capteur ne répond aux spécifications attendues en termes de sensibilité, stabilité et durée de déploiement. Les capteurs colorimétriques miniaturisés dit « *lab-on-chip* » possèdent la meilleure sensibilité comparée aux autres méthodes avec une LOD de 30 nmol L⁻¹. Cependant l'utilisation de poches de réactifs liquides limite le déploiement de ces capteurs pour des longues durées.

Les capteurs UV optiques, offrent une détection directe et sont déployés sur des profileurs ARGO. Ils souffrent néanmoins d'interférents qui nécessitent des traitements mathématiques et des algorithmes de correction pour abaisser leur LOD et LOQ et d'atteindre une LOD de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ et une LOQ de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$, encore trop élevées pour répondre aux besoins des océanographes.

Les méthodes électrochimiques semblent prometteuses du fait de leur détection directe et de la possibilité de développer des capteurs de petites tailles, adaptables sur les véhicules sous-marins. Les techniques voltammétriques, et plus particulièrement la voltammétrie à vague carrée, mettant en œuvre des électrodes bimétalliques présentent une meilleure sensibilité vis-à-vis de la détection des nitrates que les électrodes monométalliques, grâce à leurs surfaces actives plus élevées. D'autre part, le cuivre possède d'excellentes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction des nitrates, ce qui en fait un matériau d'électrode de choix pour la conception d'un capteur électrochimique. De ce fait, deux pistes prometteuses ont été dégagées pour le développement de nouveaux matériaux d'électrodes :

- i. la préparation d'électrodes bimétalliques composées d'un substrat métallique modifié avec des particules de cuivre déposées,
- ii. la modification de surface d'une électrode de cuivre pour augmenter sa sensibilité.

Références

- [1] N. Gruber et J. N. Galloway, An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle, *Nature*, 451, (2008), 293-296, doi: 10.1038/nature06592
- [2] S. Menon, K. L. Denman, G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P. M. Cox, R. E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S. Ramachandran, S. C. Wofsy, et X. Zhang, Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry, Lawrence Berkeley National Lab (LBNL), Berkeley, CA (United States), (2007)
- [3] B. Seguin et J. F. Soussana, Le réchauffement climatique (prédictions futures et observations récentes) en lien avec les émissions de GES, *Fourrages*, 190, (2007), 147-162
- [4] M. J. R. Fasham, B. M. Balino, M. C. Bowles, R. Anderson, D. Archer, U. Bathmann, *et al.*, A new vision of ocean biogeochemistry after a decade of the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS), *AMBIO J. Hum. Environ.* special report n° 10, (2001), 4-31
- [5] B. A. Hungate, J. S. Dukes, M. R. Shaw, Y. Luo, et C. B. Field, Nitrogen and Climate Change, *Science.*, 302, (2003), 1512-1513, doi: 10.1126/science.1091390
- [6] S. W. Chisholm, Stirring times in the Southern Ocean, *Nature*, 407, (2000), 685-686
- [7] A. C. Redfield, The influence of organisms on the composition of seawater, *The Sea*, 2, (1963), 26-77
- [8] <http://railsback.org/Fundamentals/OceanSolutés18I>
- [9] N. Gruber, The marine nitrogen cycle: overview and challenges, *Nitrogen Mar. Environ.*, 2, (2008), 1-50
- [10] H. U. Sverdrup, M. W. Johnson et R. H. Fleming, The Oceans: Their physics, chemistry, and general biology *Prentice-Hall New York*, 1087, (1942)
- [11] « La circulation océanique - Plateforme Océan & Climat », (2016), <https://ocean-climate.org/sensibilisation/la-circulation-oceanique/>

- [12] N. Silva, N. Rojas, et A. Fedele, Water masses in the Humboldt Current System: Properties, distribution, and the nitrate deficit as a chemical water mass tracer for Equatorial Subsurface Water off Chile, *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 56, (2009), 1004-1020, doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.013
- [13] M. P. Meredith, O. Schofield, L. Newman, E. Urban et M. Sparrow, The vision for a Southern Ocean observing system, *Curr. Opin. Environ. Sustain*, 5, (2013), 306-313, <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2013.03.002>
- [14] E. W. Boyer, R. W. Howarth, J. N. Galloway, F. J. Dentener, C. Cleveland, G. P. Asner, P. Green, et C. Vörösmarty, Current nitrogen inputs to world regions, *Agriculture and the Nitrogen Cycle. Island Press, Washington, DC.*, 65, (2004), 221-230.
- [15] X. Zhang, E. A. Davidson, D. L. Mauzerall, T. D. Searchinger, P. Dumas, et Y. Shen, Managing nitrogen for sustainable development, *Nature*, 528, (2015), 51-59, doi: 10.1038/nature15743
- [16] J. N. Galloway, F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. C. Cleveland, P. A. Green, E. A. Holland, D. M. Karl, A. F. Michaels, J. H. Porter, A. R. Townsend et C. J. Vöosmarty, Nitrogen cycles: past, present, and future, *Biogeochemistry*, 70, (2004), 153-226, doi: 10.1007/s10533-004-0370-0
- [17] V. Smil, *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*, MIT Press, Cambridge, MA, (2004).
- [18] J. Pärna, G. Pinay et Ü. Manderla, Indicators of nutrients transport from agricultural catchments under temperate climate: A review, *Ecol. Indic.*, 22, (2012), 4-15, doi: 10.1016/j.ecolind.2011.10.002
- [19] L. Barton et T. D. Colmer, Irrigation and fertiliser strategies for minimising nitrogen leaching from turfgrass, *Agric. Water Manag.*, 80, (2006), 160-175, doi: 10.1016/j.agwat.2005.07.011
- [20] Z.-H. Wang et S.-X. Li, Chapter Three - Nitrate N loss by leaching and surface runoff in agricultural land: A global issue (a review), *Adv. Agron.*, 156, (2019), 159-217, doi: 10.1016/bs.agron.2019.01.007

- [21] W. J. Cai, X. Hu, W. J. Huang, M. C. Murrell, J. C. Lehrter, S. E. Lohrenz, W. C. Chou, W. Zhai, J. T. Hollibaugh, Y. Wang, P. Zhao, X. Guo, K. Gundersen, M. Dai et G C. Gong, Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication, *Nat. Geosci.*, 4, (2011), 766-770, doi: 10.1038/ngeo1297
- [22] <https://www.eau-et-rivieres.org/nitrates-et-mar%C3%A9es-vertes>
- [23] D. F. Boesch, R. B. Brinsfield, et R. E. Magnien, Chesapeake Bay Eutrophication: Scientific Understanding, Ecosystem Restoration, and Challenges for Agriculture, *J. Environ. Qual.*, 30, (2001), 303-320, doi: 10.2134/jeq2001.302303x
- [24] D. Resiere, H. Mehdaoui, R. Banydeen, J. Florentin, H. Kallel, R. Nevière et B. Mégarbane, Effets sanitaires de la décomposition des algues sargasses échouées sur les rivages des Antilles françaises, *Toxicol. Anal. Clin.*, 33, (2021), 216-221, doi: 10.1016/j.toxac.2021.05.003
- [25] A. Daniel, A. Laes-Huon, C. Barus, A. D. Beaton, D. Blandfort, N. Guiges, M. Knockaert, D. Munaron, I. Salter, E. Malcolm, S. Woodward, N. Greenwood, et E. P. Achterberg, Toward a Harmonization for Using *in situ* Nutrient Sensors in the Marine Environment, *Front. Mar. Sci.*, 6, (2020), 773-795, doi: 10.3389/fmars.2019.00773
- [26] A. Aminot et R. Kérouel, Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines : méthodes en flux continu, *Editions Quae*, (2007), Paris, France.
- [27] M. J. Moorcroft, J. Davis, et R. G. Compton, Detection and determination of nitrate and nitrite: a review, *Talanta*, 54, (2001), 785-803, doi: 10.1016/S0039-9140(01)00323-X
- [28] M. D. Patey, M. J. Rijkenberg, P. J. Statham, M. C. Stinchcombe, E. P. Achterberg, et M. Mowlem, Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 27, (2008), 169-182, doi: 10.1016/j.trac.2007.12.006
- [29] E. D. Wood, F. A. J. Armstrong, et F. A. Richards, Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite, *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.*, 47, (1967), 23-31, doi: 10.1017/S002531540003352X

- [30] K. S. Johnson, C. L. Beehler et C. M. Sakamoto-Arnold; A submersible flow analysis system, *Anal. Chim. Acta.*, 173, (1986), 245-15, doi: 10.1016/S0003-2670(00)84469-4
- [31] K. S. Johnson, C. M. Sakamoto-Arnold, et C. L. Beehler, Continuous determination of nitrate concentrations *in situ*, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 36, (1989), 1407-1413, doi: 10.1016/0198-0149(89)90091-5
- [32] D. Thouron, R. Vuillemin, X. Philippon, A. Lourenço, C. Provost, A. Cruzado et V. Garçon, An autonomous nutrient analyzer for oceanic long-term *in situ* biogeochemical monitoring, *Anal. Chem.*, 75, (2003), 2601-2609, doi: 10.1021/ac020696+
- [33] A. D. Beaton, A. M. Schaap, R. Pascal, R. Hanz, U. Martincic, C. L. Cardwell, A. Morris, G. Clinton-Bailey, K. Saw, S. E. Hartman, et M. C. Mowlem, Lab-on-Chip for *In Situ* Analysis of Nutrients in the Deep Sea, *ACS Sens.*, 7, (2022), 89-98, doi: 10.1021/acssensors.1c01685
- [34] A. D. Beaton, C L. Cardwell, R. S. Thomas, V. J. Sieben, F. E. Legiret, E. M. Waugh, P. J. Statham, M. C. Mowlem, et H. Morgan, Lab-on-chip measurement of nitrate and nitrite for *in situ* analysis of natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, 46, (2012), 9548-9556, doi: 10.1021/es300419u
- [35] M. M. Grand, A. Laes-Huon, S. Fietz, J. A. Resing, H. Obata, G. W. Luther, A. Tagliabue, E. P. Achterberg, R. Middag, A. Tovar-Sánchez et A. R. Bowie, Developing autonomous observing systems for micronutrient trace metals, *Front. Mar. Sci.*, 6, (2019), 35-52, doi: 10.3389/fmars.2019.00035
- [36] M. S. Finch, D. J. Hydes, C. H. Clayson, B. Weigl, J. Dakin, et P. Gwilliam, A low power ultra violet spectrophotometer for measurement of nitrate in seawater: introduction, calibration and initial sea trials, *Anal. Chim. Acta*, 377, (1998), 167-177, doi: 10.1016/S0003-2670(98)00616-3
- [37] D. Meyer, R. D. Prien, L. Rautmann, M. Pallentin, J. J. Waniek, et D. E. Schulz-Bull, *In situ* determination of nitrate and hydrogen sulfide in the Baltic Sea using an ultraviolet spectrophotometer, *Front. Mar. Sci.*, 5, (2018), 431-441, doi: 10.3389/fmars.2018.00431

- [38] O. Zielinski, D. Voß, B. Saworski, B. Fiedler, et A. Körtzinger, Computation of nitrate concentrations in turbid coastal waters using an *in situ* ultraviolet spectrophotometer, *J. Sea Res.*, 65, (2011), 456-460, doi: 10.1016/j.seares.2011.04.002
- [39] M. Nehir, M. Esposito, C. Begler, C. Frank, O. Zielinski, et E. P. Achterberg, Improved Calibration and Data Processing Procedures of OPUS Optical Sensor for High-Resolution *in situ* Monitoring of Nitrate in Seawater, *Front. Mar. Sci.*, 8, (2021), 1-15, doi: 10.3389/fmars.2021.663800
- [40] K. S. Johnson et L. J. Coletti, *In situ* ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean, *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 49, (2002), 1291-1305, doi: 10.1016/S0967-0637(02)00020-1
- [41] K. S. Johnson, L. J. Coletti, et F. P. Chavez, Diel nitrate cycles observed with *in situ* sensors predict monthly and annual new production, *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 53, (2006), 561-573, doi: 10.1016/j.dsr.2005.12.004
- [42] G. MacIntyre, B. Place, M. R. Lewis, J. Andrea, S. Feener, S. D. McLean, K. S. Johnson, L. J. Coletti et H. W. Jannasch, ISUS/SUNA Nitrate Measurements in Networked Ocean Observing Systems, *Oceans IEEE*, (2009), 1-7, doi: 10.23919/OCEANS.2009.5422251
- [43] B. A. Pellerin, B. A. Bergamaschi, B. D. Downing, J. F. Saraceno, J. D. Garrett, et L. D. Olsen, Optical techniques for the determination of nitrate in environmental waters: Guidelines for instrument selection, operation, deployment, maintenance, quality assurance, and data reporting, *U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Reston, VA, USA*, 37, (2013), 1-5, doi: 10.3133/tm1D5
- [44] A. D. Beaton, J. L. Wadham, J. Hawkings, E. A. Bagshaw, G. Lamarche-Gagnon, M. C. Mowlem, et M. Tranter, High-Resolution *in Situ* Measurement of Nitrate in Runoff from the Greenland Ice Sheet, 51, (2017), 12518-12527, doi: 10.1021/acs.est.7b03121
- [45] <https://www.ott.com/fr-fr/produits/la-qualite-de-leau-71/sea-bird-scientific-suna-optical-nitrate-sensor-1737/productAction/outputAsPdf/>
- [46] L. P. Williams, Faraday Reprint: Experimental Researches in Electricity, *Science*, 150, (1965), 598-599, doi: 10.1126/science.150.3696.598-b

- [47] K. A. Howell, E. P. Achterberg, C. B. Braungardt, A. D. Tappin, P. J. Worsfold, et D. R. Turner, Voltammetric *in situ* measurements of trace metals in coastal waters, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 22, (2003), 828-835, doi: 10.1016/S0165-9936(03)01203-2
- [48] G. A. Crespo, Recent Advances in Ion-selective membrane electrodes for *in situ* environmental water analysis, *Electrochim. Acta*, 245, (2017), 1023-1034, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.159
- [49] A. Volkov, E. Gorbova, A. Vylkov, D. Medvedev, A. Demin, et P. Tsiakaras, Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review, *Sens. Actuators B Chem.*, 244, (2017), 1004-1015, doi: 10.1016/j.snb.2017.01.097
- [50] T. Yin et W. Qin, Applications of nanomaterials in potentiometric sensors, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 51, (2013), 79-86, doi: 10.1016/j.trac.2013.06.009
- [51] R. Seeber, L. Pigani, F. Terzi, et C. Zanardi, Amperometric sensing. A melting pot for material, electrochemical, and analytical sciences, *Electrochim. Acta*, 179, (2015), 350-363, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.074
- [52] A. M. Bond, D. Elton, S. X. Guo, G. F. Kennedy, E. Mashkina, A. N. Simonov, et J. Zhang, An integrated instrumental and theoretical approach to quantitative electrode kinetic studies based on large amplitude Fourier transformed a.c. voltammetry: A mini review, *Electrochem. Commun.*, 57, (2015), 7-83, doi: 10.1016/j.elecom.2015.04.01
- [53] N. Pankratova, M. Ghahraman Afshar, D. Yuan, G. A. Crespo, et E. Bakker, Local Acidification of Membrane Surfaces for Potentiometric Sensing of Anions in Environmental Samples, *ACS Sens.*, 1, (2016), 48-54, doi: 10.1021/acssensors.5b00015
- [54] E. Grygolowicz-Pawlak, M. Sohail, M. Pawlak, B. Neel, A. Shvarev, R. De Marco et E. Bakker, Coulometric Sodium Chloride Removal System with Nafion Membrane for Seawater Sample Treatment, *Anal. Chem.*, 84, (2012), 6158-6165, doi: 10.1021/ac301096r

- [55] M. Cuartero, G. A. Crespo, T. Cherubini, N. Pankratova, M. L. Tercier-Waeber et E. Bakker, *In Situ* Detection of Macronutrients and Chloride in Seawater by Submersible Electrochemical Sensors, *Anal. Chem.*, 90, (2018), 4702-4710, doi: 10.1021/acs.analchem.7b05299
- [56] G. E. Dima, A. C. A. De Vooy, et M. T. M. Koper, « Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions », *J. Electroanal. Chem.*, 554, (2003), 15-23, doi: 10.1016/S0022-0728(02)01443-2
- [57] M. C. P. M. da Cunha, M. Weber et F. C. Nart, On the adsorption and reduction of NO_3^- ions at Au and Pt electrodes studied by *in situ* FTIR spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 414, (1996), 163-170, doi: 10.1016/0022-0728(96)04697-9
- [58] M. C. P. M. da Cunha, J. P. I. De Souza, et F. C. Nart, Reaction Pathways for Reduction of Nitrate Ions on Platinum, Rhodium, and Platinum–Rhodium Alloy Electrodes, *Langmuir*, 16, (2000), 771-777, doi: 10.1021/la990638s
- [59] N. G. Carpenter et D. Pletcher, Amperometric method for the determination of nitrate in water, *Anal. Chim. Acta*, 317, (1995), 287-293, doi: 10.1016/0003-2670(95)00384-3
- [60] Inam-Ul-Haque et M. Tariq, Electrochemical reduction of nitrate: a review, *J. Chem. Soc. Pak.*, 32, (2010), 396-418
- [61] M. Shibata, K. Yoshida, et N. Furuya, Electrochemical synthesis of urea on reduction of carbon dioxide with nitrate and nitrite ions using Cu-loaded gas-diffusion electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 387, (1995), 143-145, doi: 10.1016/0022-0728(95)03992-P
- [62] S. Cattarin, Electrochemical reduction of nitrogen oxyanions in 1 M sodium hydroxide solutions at silver, copper and CuInSe_2 electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 22, (1992), 1077-1081, doi: 10.1007/BF01029588
- [63] J. D. Genders, D. Hartsough, et D. T. Hobbs, Electrochemical reduction of nitrates and nitrites in alkaline nuclear waste solutions, *J. Appl. Electrochem.*, 26, (1996), 1-9, doi: 10.1007/BF00248182

- [64] H.-L. Li, J. Q. Chambers, et D. T. Hobbs, « Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc, nickel and phthalocyanine-modified electrodes », *J. Appl. Electrochem.*, n° 3, vol. 18, p. 454 - 458, 1988, doi: 10.1007/BF01093762
- [65] K. Fajerweg, V. Ynam, B. Chaudret, V. Garçon, D. Thouron, et M. Comtat, An original nitrate sensor based on silver nanoparticles electrodeposited on a gold electrode, *Electrochem. Commun.*, 12, (2010), 1439-1441, doi: 10.1016/j.elecom.2010.08.003
- [66] U. Prüsse et K.-D. Vorlop, Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction, *J. Mol. Catal. Chem.*, 173, (2001), 313-328, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00156-X
- [67] D. Chen Legrand, C. Barus, et V. Garçon, Square Wave Voltammetry Measurements of Low Concentrations of Nitrate Using Au/AgNPs Electrode in Chloride Solutions, *Electroanalysis*, 29, (2017), 2882-2887, doi: 10.1002/elan.201700447
- [68] J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton, et M. F. Cardosi, Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode, *Analyst*, 125, (2000), 737-742, doi: 10.1039/A909762G
- [69] N. Aouina, H. Cachet, C. Debiemme-chouvy, et T. T. M. Tran, Insight into the electroreduction of nitrate ions at a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 55, (2010), 7341-7345, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.032>
- [70] K. Rajeshwar et J. G. Ibanez, Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement, *Academic Press Limited, UK*, (1997)

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux et
techniques d'analyse

Sommaire

I- Techniques électrochimiques	47
I.1 Voltammétrie cyclique.....	47
I.2 Voltammétrie à vague carrée	48
I.3 Chronoampérométrie.....	50
II- Dispositifs expérimentaux	56
II.1 Cellules électrochimiques.....	56
II.2 Électrodes de travail	57
III- Matrices et solutions	62
III.1 Eaux de mer	62
III.2 Eaux douces	63
III.3 Électrolytes	63
IV- Techniques de caractérisation	64
IV.1 Microscope électronique à balayage (MEB)	64
IV.2 Chromatographie ionique	64
Références.....	66

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des différentes techniques électrochimiques utilisées :

- la voltammétrie cyclique : pour la mise en œuvre des phénomènes permettant la préparation des électrodes de travail,
- la chronoampérométrie : pour l'étude de nucléation et la réalisation des dépôts,
- la voltammétrie à vague carré : pour la détection des nitrates.

La deuxième partie présente l'ensemble des matériels et des dispositifs expérimentaux utilisés pour la préparation de l'électrode de travail ainsi que pour la détection des nitrates.

Les électrolytes et des matrices d'eaux utilisées sont listés dans une troisième partie.

Enfin, la dernière partie montre les techniques de caractérisation utilisées :

- la microscopie électronique à balayage (MEB) : pour caractériser les différents dépôts obtenus,
- la chromatographie ionique : pour la vérification de la concentration en nitrates.

I- Techniques électrochimiques

I.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une méthode très largement répandue pour l'acquisition de données qualitatives et quantitatives des réactions électrochimiques. Comme le montre la Figure II.1, elle consiste à imposer un balayage de potentiel au cours du temps sur une électrode de travail par rapport à une électrode de référence jusqu'à une borne supérieure de potentiel (balayage aller entre t_0 et t_1), puis un balayage jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour entre t_1 et t_2), en enregistrant l'évolution temporelle du courant à l'électrode de travail. Un cycle complet dure de t_0 à t_2 .

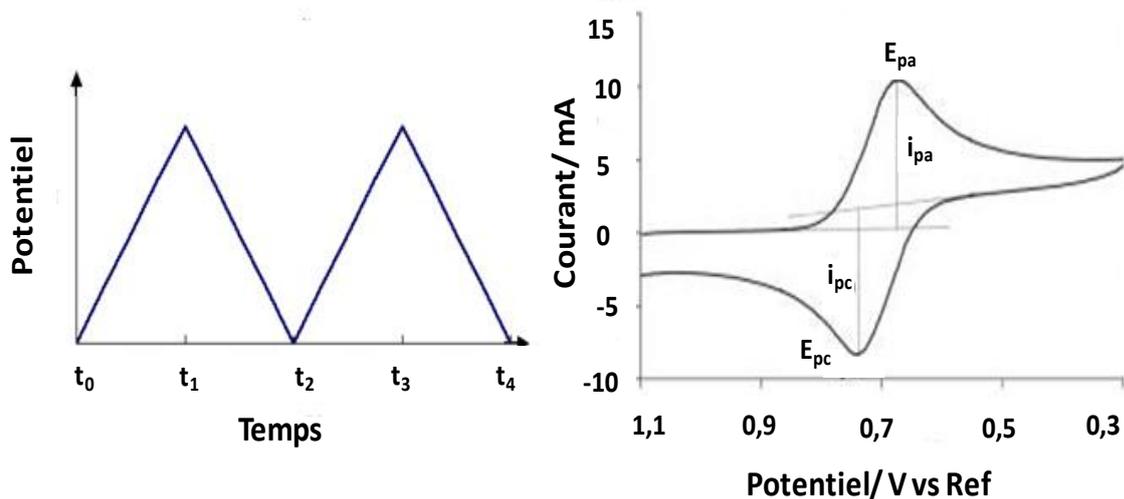


Figure II.1 : Évolution du potentiel en fonction du temps en Voltammétrie cyclique(a) et un exemple de voltammogramme cyclique pour un système réversible (b)

Le voltammogramme $I=f(E)$ peut contenir un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à la surface de l'électrode de travail dont la hauteur de pic est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce mise en jeu. L'exemple montré sur la Figure II.1 (b) présente un pic I_{pa} lorsqu'il s'agit d'une réaction d'oxydation et un pic I_{pc} pour les réactions de réduction, dont les potentiels de pics sont respectivement E_{pa} et E_{pc} .

I.2 Voltammétrie à vague carrée

La voltammétrie à vague carrée (SWV), dérivée de la voltammétrie linéaire, est une technique électrochimique impulsionnelle différentielle, de haute sensibilité, permettant la quantification d'analytes présents à l'état de traces, du fait de la modulation du potentiel et de l'échantillonnage du courant.

La SWV est basée sur la combinaison d'une rampe de potentiel (E_{step}), avec des impulsions de potentiel de signal carré où le courant est mesuré à la fin de chaque impulsion de potentiel de signe opposé (Figure II.2 (a)). Les impulsions de potentiel sont définies par leur amplitude (E_{sw} , en V) et leur fréquence (f en Hz) avec $f = 1/\tau$, où τ est le temps en secondes pour réaliser un cycle (Figure II.2 (a)).

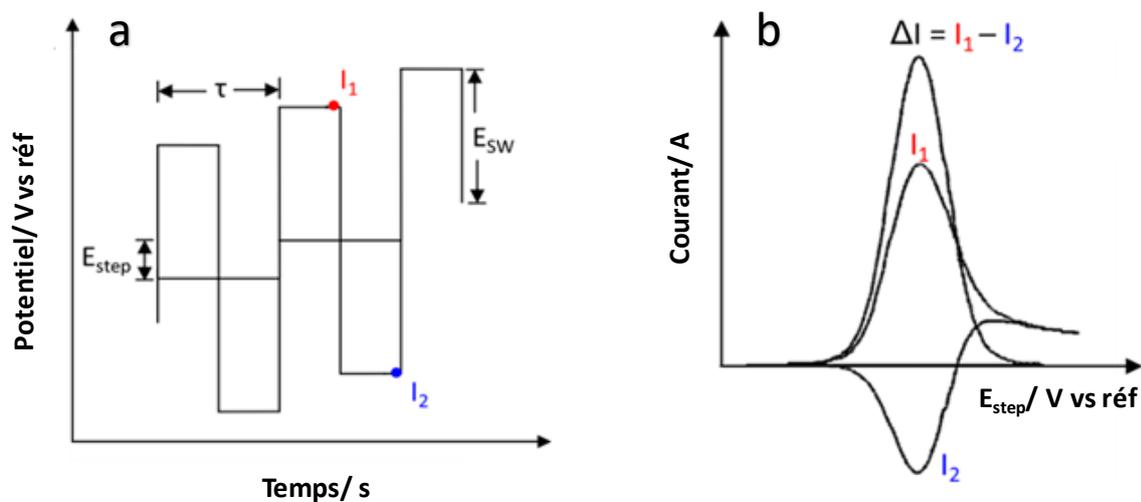


Figure II.2 : Extrait du potentiel appliqué avec relevés des courants aller I_1 et retour I_2 (a), Voltammogramme à vague carrée typique obtenu (b)

Le signal en sortie, comme présenté sur la Figure II.2 (b), correspond à la différence entre le courant I_1 (impulsion aller) et I_2 (impulsion retour) tracée en fonction du potentiel E_{step} , $\Delta I = f(E_{step})$.

La hauteur de pic ΔI est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte en solution. I_1 et I_2 sont mesurés à la fin des impulsions de potentiel afin de limiter la contribution du courant capacitif.

En effet, il existe deux types de courant : le courant faradique (I_f) et le courant capacitif (I_c). Le courant faradique est dû à un transfert d'électron(s) à l'interface électrode/électrolyte, correspondant à la réduction ou l'oxydation des espèces présentes dans la solution ($Ox + ne^- \leftrightarrow Red$). Le courant capacitif est associé à la charge, ou décharge, de la double couche électrochimique. L'interface entre l'électrode et l'électrolyte joue un rôle de condensateur et génère un courant ne correspondant à aucun échange d'électron

et qui va gêner la mesure du courant faradique. Afin d'obtenir une meilleure sensibilité, il est donc primordial de limiter ce courant capacitif, qui décroît plus rapidement que le courant faradique. Ainsi pour limiter l'influence du courant capacitif, les courants I_1 et I_2 sont mesurés en fin d'impulsion de potentiel, conférant à cette méthode une meilleure sensibilité que la voltammétrie cyclique.

I.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps.

L'aire sous la courbe $I = f(t)$ correspond à la quantité totale d'électricité (Q en Coulomb(C)) passant à travers l'interface électrode/électrolyte définie par la loi de Faraday (équation II.1) :

$$Q = \int_0^t I. dt \quad (\text{II. 1})$$

Cette charge, exprimée en coulomb, est reliée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites au cours de la polarisation.

La chronoampérométrie est la technique la plus adaptée pour la mise en évidence du phénomène de nucléation et la croissance d'un dépôt métallique en milieux aqueux [1].

En effet, les chronoampérogrammes obtenus (Figure II.3) sont caractéristiques de la formation de dépôt.

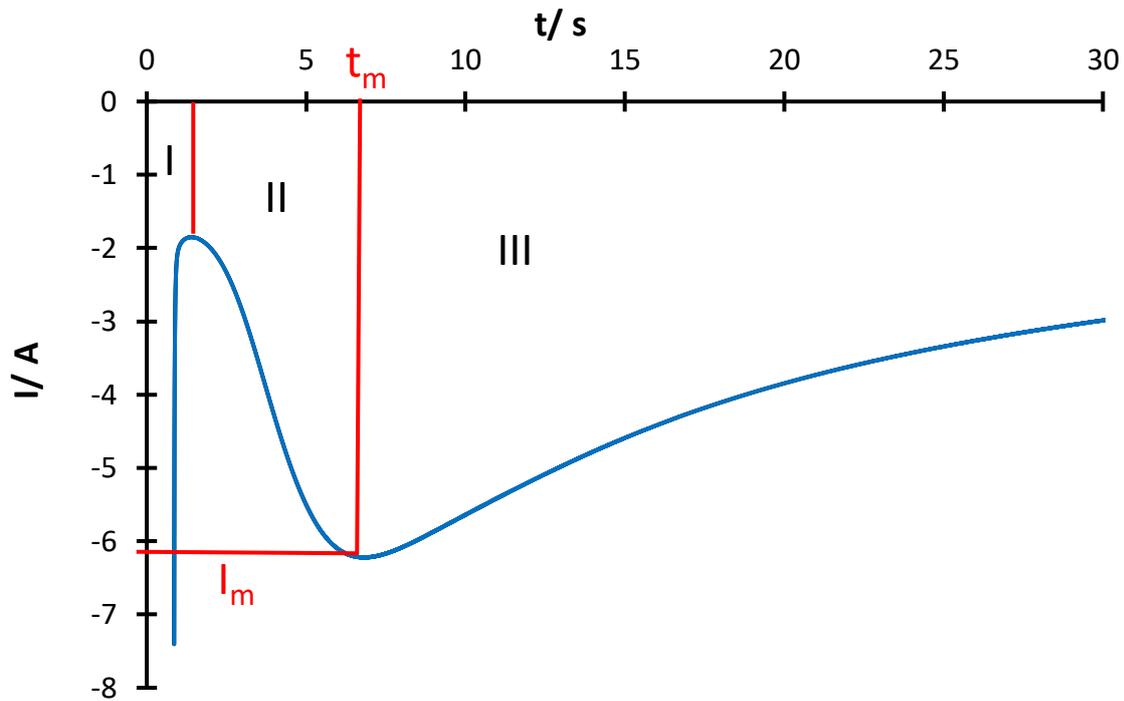


Figure II.3 : Allure caractéristique d'un chronoampérogramme dans le cas d'un dépôt sur un substrat.

La courbe présentée sur la Figure II.3 se décompose en trois zones :

- **zone I** : charge de la double-couche et formation des premiers cristaux,
- **zone II** : zone de croissance du courant, ce qui implique une augmentation de la surface active de l'électrode correspondant à la croissance des cristaux. Cette zone présente un point particulier, le sommet de la courbe de coordonnées I_m et t_m (intensité maximale et le correspondant). Dans le cas où il n'y a pas de formation de cristaux ou bien que la

cinétique de formation est très rapide, le chronoampérogramme ne présente pas de zone II.

- **zone III** : la décroissance du courant est proportionnelle à $t^{-0,5}$, le processus réactionnel est limité par la diffusion linéaire semi-infinie des ions à l'électrode (loi de Cottrell) [2].

L'exploitation de la courbe $I=f(t)$, dans les zones II et III, permet, grâce à des modèles mathématiques précédemment établis, de caractériser le mode de germination et la croissance des cristaux [1 ; 3 ; 4].

Deux modes de nucléation sont possibles :

- la nucléation instantanée : tous les nucléi sont formés en même temps au début de la polarisation puis croissent à la même vitesse,
- la nucléation progressive : de nouveaux nucléi sont générés en continu tout au long de la polarisation.

Les deux modes sont schématiquement représentés sur la Figure II.4 [5].

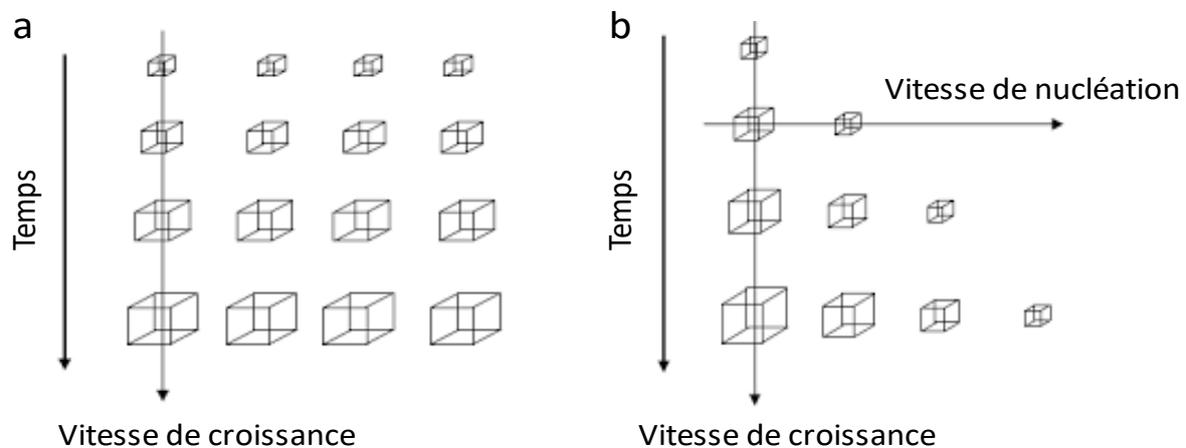


Figure II.4 : Représentation schématique du mode de nucléation instantanée (a) et progressive (b)

Pour mettre en évidence graphiquement le mode de nucléation, Scharifker et Hills [3] ont établi un modèle adimensionnel donnant l'expression $(\frac{I}{I_m})^2 = f(\frac{t}{t_m})$ dans le cas des nucléations instantanée et progressive (Figure II.5).

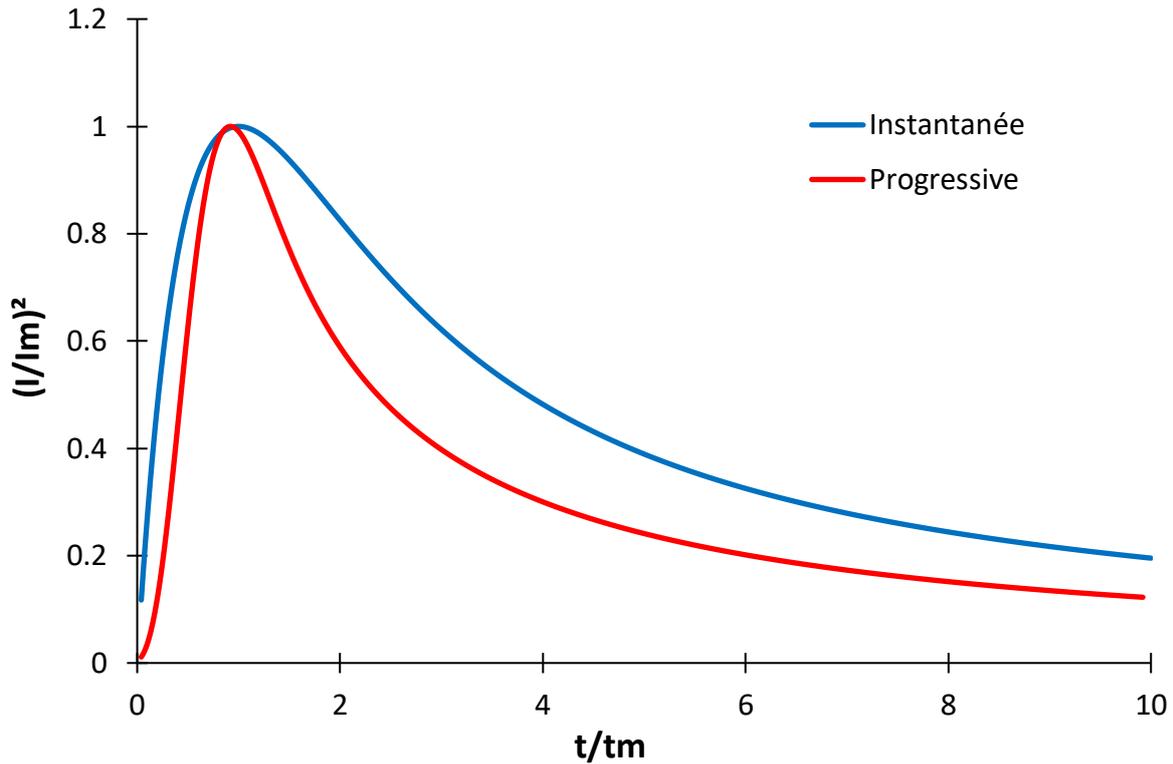


Figure II.5 : Représentation des modèles de nucléations instantanée et progressive en système adimensionnel.

Le nombre de nucléi créés en fonction du temps est donné par l'équation suivante (II.2) :

$$N = N_0(1 - e^{-At}) \quad (\text{II.2})$$

N : la densité de nucléi, N_0 : le nombre total de sites favorables, A : la constante de nucléation pour un site donné et t : le temps en seconde

Dans le cas de la nucléation instantanée, $N = N_0$ et la densité de courant (j en $A\ cm^{-2}$) à la surface de l'électrode est donnée par l'expression :

$$j = \frac{nFD^{0,5}C_0}{(\pi t)^{0,5}} \left\{ 1 - \exp(-N\pi kDt) \right\} \quad (\text{II. 3})$$

avec n : nombre d'électron(s) échangé(s), F : la constante de Faraday = $96500\ C\ mol^{-1}$, D : coefficient de diffusion en $m^2\ s^{-1}$, t : en s et C_0 : la concentration initiale en $mol\ m^{-3}$, où

$$k = \left(\frac{8\pi C_0 M}{\rho} \right)^{0,5} \quad (\text{II. 4})$$

avec M et ρ sont respectivement la masse molaire en $g\ mol^{-1}$ et la masse volumique en $g\ L^{-1}$.

Cependant, pour la nucléation progressive, $N = AN_0t$, où AN_0 représente la vitesse de germination. L'équation II.5 exprime la densité de courant à la surface de l'électrode :

$$j = \frac{nFD^{0,5}C_0}{(\pi t)^{0,5}} \left\{ \frac{1 - \exp(-AN_0\pi k'Dt^2)}{2} \right\} \quad (\text{II. 5})$$

Avec,

$$k' = 0.75 \left(\frac{8\pi C_0 M}{\rho} \right)^{0,5} \quad (\text{II. 6})$$

Les expressions de I_m et t_m peuvent être déduites en dérivant les équations II.3 et II.5. Gunawardena *et al.* ont transformé ces équations en intégrant I_m et t_m [1].

Dans le cas de la nucléation instantanée, l'équation adimensionnelle est donnée par la relation suivante (II.7) :

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1,9542}{\frac{t}{tm}} \left\{ 1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{tm}\right)\right] \right\}^2 \quad (\text{II. 7})$$

Avec,

$$t_m = \frac{1,2564}{N\pi kD} \quad (\text{II. 8})$$

$$I_m = 0,6382nFDC_0(kN)^{0,5} \quad (\text{II. 9})$$

Et,

$$I_m^2 t_m = 0,1629(nFC_0)^2 D \quad (\text{II. 10})$$

Dans le cas de la nucléation progressive, l'équation adimensionnelle devient (II.11) :

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1,2254}{\frac{t}{tm}} \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367\left(\frac{t}{tm}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (\text{II. 11})$$

Avec,

$$t_m = \left(\frac{4,6733}{AN_0\pi k'D}\right)^{0,5} \quad (\text{II. 12})$$

$$I_m = 0,461nFD^{0,75}(C_0(k'AN_0))^{0,25} \quad (\text{II. 13})$$

Et,

$$I_m^2 t_m = 0,2598(nFC_0)^2 D \quad (\text{II. 14})$$

Ce modèle est applicable quelle que soit la morphologie des nucléi, lorsque le processus est contrôlé par la diffusion linéaire ou hémisphérique. Il est possible de déterminer

graphiquement le mode de nucléation en traçant $(\frac{I}{I_m})^2 = f(\frac{t}{t_m})$ à partir des courbes expérimentales et en les comparant aux tracés théoriques des courbes adimensionnelles.

II- Dispositifs expérimentaux

Le système d'acquisition des mesures électrochimiques est constitué d'un potentiostat Metrohm® PGSTAT128N, piloté par le logiciel NOVA 2.1.5.

II.1 Cellules électrochimiques

Le dispositif expérimental pour la réalisation des mesures électrochimiques est constitué d'une cellule de mesure, d'une solution électrolytique contenant l'espèce d'intérêt et d'un montage classique à trois électrodes comme présenté à la Figure II.6.

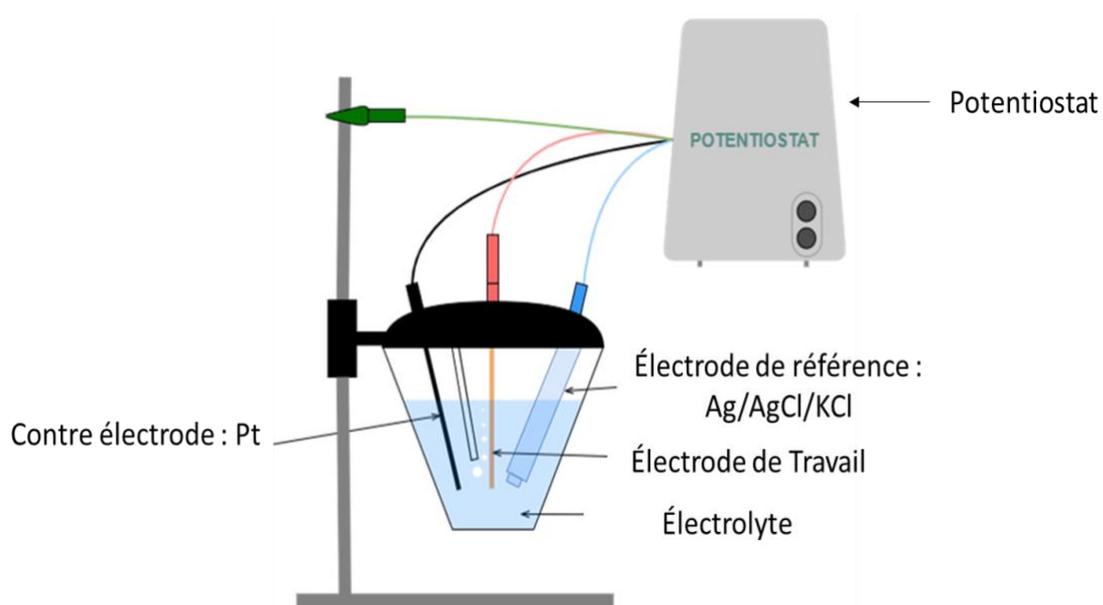


Figure II.6 : Schéma de la cellule électrochimique

Les trois électrodes sont :

- l'électrode du travail : sur laquelle sont observées les réactions électrochimiques des espèces d'intérêt. Dans ce manuscrit, la nature de l'électrode de travail varie en fonction de l'étude réalisée.
- l'électrode de référence : qui a un potentiel stable et connu. Le potentiel de l'électrode de travail est exprimé et mesuré par rapport à cette électrode de référence. Dans ce manuscrit, l'électrode de référence est une électrode commerciale Ag/AgCl/KCl (3 mol L⁻¹) de chez Metrohm®. Elle isolée de la solution en utilisant une triple jonction en verre remplie de la même solution que l'électrolyte support afin de limiter la pollution que peuvent entraîner les ions chlorure contenus dans le capillaire de l'électrode de référence. Dans ce manuscrit, tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode.
- la contre électrode : l'application d'un potentiel se manifeste par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité est mesurée entre l'électrode de travail et une troisième électrode dite contre électrode ou électrode auxiliaire. La contre électrode utilisée pour l'ensemble des travaux de ce manuscrit est une tige de platine de 2 mm de diamètre (Goodfellow®).

II.2 Électrodes de travail

Différents matériaux ont été utilisés en tant qu'électrode de travail, ou substrat d'électrode de travail, tels que :

- l'or, l'argent et l'INOX 316L sous forme de disques de 6 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur (Goodfellow® 99,99%) pour l'étude de la nucléation du cuivre, l'électrodéposition du cuivre et la réalisation des électrodes bimétalliques,
- le platine sous forme de disques de 3 mm de diamètre (Metrohm®) pour l'étude de la nucléation, l'électrodéposition du cuivre et la réalisation d'une électrode bimétallique Pt/Cu,
- le cuivre sous forme d'un fil de 1 mm de diamètre pour la réalisation des électrodes de cuivre modifié.

Les disques d'or, d'argent et d'INOX 316L sont introduits dans un système d'électrode constitué de supports dévissables montré sur la Figure II.7. Ce support a été fabriqué à l'atelier du Groupe d'Instrumentation Scientifique (GIS) de l'Observatoire Midi-Pyrénées de Toulouse.

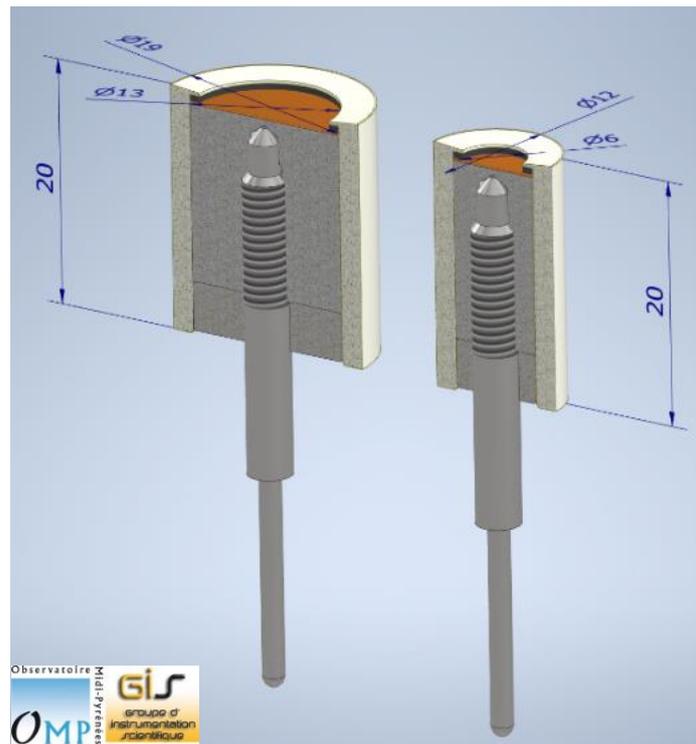


Figure II.7 : Schéma du support dévissable des disques métalliques

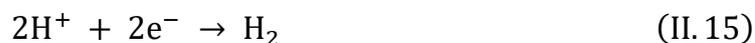
Les disques métalliques subissent un polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse (Presi Mécapol mecatech® 234) sur des tissus métallographiques associés à des solutions de suspensions diamantées de granulométrie 9 μm , 3 μm et 1 μm , d'une durée adaptée pour chaque granulométrie en fonction de l'état de surface de l'échantillon.

Une préparation particulière uniquement pour les disques en or, argent et INOX 316L est nécessaire dans une enrobeuse à chaud (Presi Mecapol®) avec une résine en carbone afin d'être adaptable sur la polisseuse (Figure II.8).

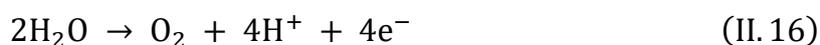


Figure II.8 : Photos des disques d'or enrobés avant le polissage mécanique

Les disques en or demandent en plus du polissage mécanique, un nettoyage électrochimique dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Une électrolyse à -2 V vs Ref est réalisée pendant 10 secondes afin produire des bulles de dihydrogène H_2 (réduction du solvant) :



Une deuxième électrolyse à $+2 \text{ V vs Ref}$ pendant 10 secondes entrainant l'oxydation du solvant et la production de dioxygène O_2 est ensuite réalisée :



La formation des bulles de gaz à la surface de l'électrode permet de débarrasser l'électrode des impuretés éventuellement présentes à sa surface. Des voltammogrammes cycliques sont ensuite enregistrés entre 0 et $1,5 \text{ V vs Ref}$ à 200 mV s^{-1} jusqu'à l'obtention du signal caractéristique de l'or dans H_2SO_4 (Figure II.9).

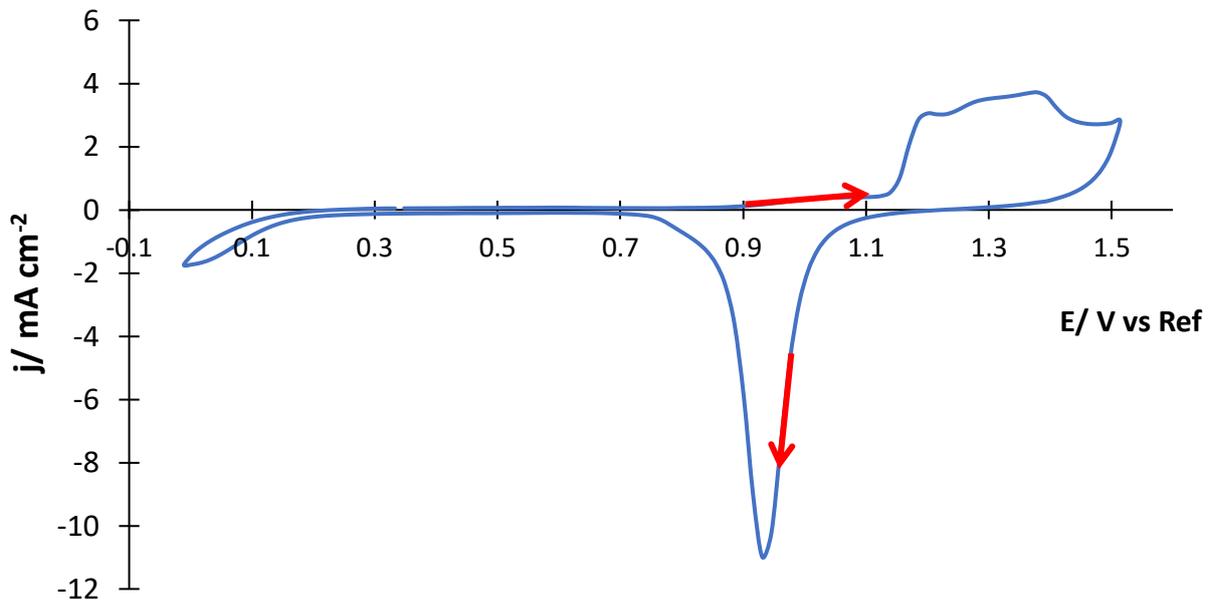


Figure II.9 : Voltammogramme cyclique du nettoyage électrochimique d'or, dans H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , vitesse de balayage = 200 mV s^{-1}

Sur ce voltammogramme, la formation caractéristique des oxydes d'or est observée entre 1,1 V vs Ref et 1,4 V vs Ref ainsi que leur réduction à 0,92 V vs Ref. Aucun autre pic n'est observé, indiquant que l'électrode est considérée comme propre et donc reproductible.

Les électrodes en cuivre subissent un décapage électrochimique destiné à éliminer les traces d'oxydes à la surface de l'électrode en lui donnant une surface reproductible. Le traitement se fait dans une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 75% volumique en imposant une densité de courant anodique de 300 mA cm^{-2} pendant 5 minutes puis un rinçage à l'eau distillée suivi par un séchage à l'air comprimé [6 ; 7].

III- Matrices et solutions

Toutes les solutions sont préparées dans de l'eau MilliQ (*Millipore MilliQ water system*) à température ambiante.

III.1 Eaux de mer

Deux types de solutions d'eau de mer contenant des nitrates ont été utilisés dans ce manuscrit :

- des échantillons d'eaux de mer naturelles, stabilisées, commerciales, avec différentes salinités et concentrations en sels nutritifs : CRM (*Certified Reference Material*) fournies par KANSO CO., LTD[®], Japon. Dans le Tableau II.1 sont rassemblées toutes les compositions des CRM utilisées au cours de ce travail. Seules les concentrations en nitrates sont indiquées mais les échantillons contiennent également des phosphates, des silicates et des nitrites [8].

	[NO ₃ ⁻] certifiée +écart type/ μmol kg ⁻¹	Incertitude élargie/ μmol kg ⁻¹	Salinité/ psu	Densité/ g cm ⁻³	[NO ₃ ⁻]/ μmol L ⁻¹
Lot. CL	5,47 ± 0,005	0,15	34,685	1,0245	5,6
Lot. CM	33,2 ± 0,016	0,3	34,414	1,0243	34,0
Lot. CN	43,6 ± 0,022	0,4	34,536	1,0244	44,7
Lot. CP	24,8 ± 0,013	0,3	34,398	1,0243	25,4

Tableau II.1 : Composition des CRM pour les lots dit CL, CM, CN, CP.

- des solutions de nitrate de potassium (KNO_3) (Aldrich® 99,999%), dissous dans de l'eau de mer artificielle (pH = 7) composée de chlorure de sodium (NaCl) ($m = 32,74 \text{ g L}^{-1}$, VWR®), carbonate de sodium (NaHCO_3) ($m = 0,172 \text{ g L}^{-1}$, VWR®) et sulfate de sodium, heptahydraté ($\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) ($m = 7,26 \text{ g L}^{-1}$, VWR®).

III.2 Eaux douces

Deux types de solutions d'eau douce contenant des nitrates ont été utilisés dans ce manuscrit :

- Eaux minérales : L'eau Neuve®, de pH = 7 et une conductivité $\chi = 252 \mu\text{S cm}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 48 \mu\text{mol L}^{-1}$ et l'eau Mont Roucous®, de pH = 7, une conductivité $\chi = 55 \mu\text{S cm}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$,
- Eau de consommation de la ville de Toulouse, de pH = 7,76, une conductivité $\chi = 290 \mu\text{S cm}^{-1}$ et de concentration en nitrates inconnue.

III.3 Électrolytes

Pour l'étude de nucléation du cuivre et la réalisation des électrodes bimétalliques, l'électrolyte est une solution désaérée de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 99,995% Aldrich®) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dissous dans 1 mol L^{-1} d'acide sulfurique préparée à partir de H_2SO_4 concentrée (EMSURE®, 98% Merck).

Pour l'étude de la modification d'électrode de cuivre, l'électrolyte est une solution désaérée d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (H_2SO_4 , EMSURE®, 98% Merck).

IV- Techniques de caractérisation

IV.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie d'une surface en projetant sur l'échantillon un faisceau d'électrons. Le MEB utilisé au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) est de type PhenomWorld XL. Il est couplé avec une sonde EDS5 (*Energy Dispersive Spectroscopy*) qui permet l'identification d'éléments chimiques ainsi que leur dosage.

IV.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est utilisée pour inter-comparer les valeurs des concentrations en nitrates des solutions analysées, obtenues par électrochimie.

C'est une technique de séparation des espèces ioniques, en fonction de leurs charges. Elles ont une affinité particulière avec la phase stationnaire (résine anionique ou cationique) et après la réalisation d'un étalonnage, chaque temps de rétention peut être associé aux espèces ciblées. Le suivi des nitrates a été réalisé avec un appareil ICS 5000+ de *Thermo Fisher Scientific*. Les colonnes et pré-colonnes sont de la marque Dionex IonPac de *Thermo*

Fisher Scientific. Pour l'analyse des anions la pré-colonne est une AG11 HC 4 μ m (2x50mm), la colonne une AS11 HC 4 μ m (2x250mm) et un suppresseur ADRS 600 2 mm avec une valeur de 31 mA est utilisé pour supprimer le signal de conductivité de l'éluant avant le passage au détecteur.

Un gradient d'hydroxyde de potassium (KOH) de 5 mmol L⁻¹ au départ jusqu'à 50 mmol L⁻¹ est mis en place en guise d'éluant à un débit de 0,25 mL min⁻¹ et le temps de rétention des nitrates dans ces conditions est de 10,89 minutes.

Références

- [1] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, et B. Scharifker, Electrochemical nucleation: Part I. General considerations, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 138, (1982), 225-239, doi: 10.1016/0022-0728(82)85080-8
- [2] A. J. Bard et L. R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications, (1980), *New York: Wiley*.
- [3] B. Scharifker et G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 28, (1983), 879-889, doi: 10.1016/0013-4686(83)85163-9
- [4] E. Budevski, G. Staikov, et W. J. Lorenz, Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena, *Electrochim. Acta*, 45, (2000), 2559-2574, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00353-4
- [5] J. O. Bockris et G. A. Razumney, Deposition and Dissolution Kinetics as a Function of the Initial Substrate, in *Fundamental Aspects of Electrocrystallisation*, Springer, Boston MA, US, (1967), 57-66, doi: 10.1007/978-1-4684-0697-9_7
- [6] Mac Call, Metallography, structures, and phase diagrams: Metals Handbook, *American Society for Metals*, Cleveland, 8, (1973), 466 pages, doi: 10.1016/0026-0800(75)90055-5
- [7] Taxil P., Thèse d'état, *Université Paul Sabatier, Toulouse*, (1986)
- [8] http://www.kanso.co.jp/eng/production/available_lots.html

Chapitre III

Modification de la surface active des électrodes

Sommaire

Introduction	69
I- Électrodes bimétalliques	70
I.1 Étude du phénomène de nucléation du cuivre	70
I.1.1 Mise en évidence du phénomène de nucléation par voltammétrie cyclique	71
I.1.2 Étude du phénomène de nucléation par chronoampérométrie	74
I.2 Caractérisation des dépôts	80
I.3 Vitesse de germination et potentiel de dépôt	81
I.3.1 Potentiel du dépôt	82
I.3.2 Calcul de la vitesse de germination	82
I.4 Détermination de la charge optimale de dépôt	83
I.4.1 Calcul de la charge optimale	84
I.4.2 Confirmation expérimentale de la charge optimale	86
II- Traitement de surface d'une électrode de cuivre	90
II.1 Prétraitement de l'électrode	91
II.2 Conditions optimales pour la dissolution – dépôt	93
II.2.1 Influence de la charge cathodique	95
II.2.2 Influence de la variation de la charge anodique	97
II.2.3 Nombre de cycles dissolution – dépôt	97
II.3 Synthèse	99
Conclusions	100
Références	102

Chapitre III : Modification de la surface active des électrodes

Introduction

Ce chapitre présente les stratégies mises en place pour augmenter la surface active des électrodes afin de détecter les nitrates dans les eaux naturelles océaniques et continentales.

Comme présenté dans le chapitre I, le cuivre est un métal intéressant par ses propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'électroréduction des nitrates. L'enjeu de ce chapitre est donc la préparation d'électrodes en cuivre possédant une très grande surface active afin d'atteindre un seuil de sensibilité compatible avec les objectifs fixés.

La modification de surface peut être réalisée suivant deux voies différentes :

- i. un dépôt électrolytique de cuivre sur un substrat métallique de nature différente pour la formation d'électrodes bimétalliques,
- ii. une modification de la rugosité de surface d'une électrode en cuivre massif.

La première partie du chapitre est consacrée à l'étude de la préparation d'électrodes bimétalliques par dépôt de cuivre. Une étude de nucléation du cuivre sur des substrats en or, argent, platine et INOX 316L a été réalisée par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie afin de déterminer les conditions opératoires optimales (surtension,

mode de nucléation et charge du dépôt) permettant d'obtenir la surface active la plus élevée.

La deuxième partie du chapitre porte sur la modification de la rugosité de surface du cuivre massif par la réalisation successive d'une étape de dissolution suivie d'une étape de redépôt du cuivre. Les principaux paramètres opératoires étudiés sont la charge anodique, la charge cathodique et le nombre de cycles de dissolution/dépôt.

Les conditions opératoires optimisées déterminées ont été validées en réalisant l'analyse par voltammétrie à vague carrée d'une solution témoin d'eau de mer artificielle contenant 1 mmol L^{-1} de nitrates.

I- Électrodes bimétalliques

I.1 Étude du phénomène de nucléation du cuivre

L'étude des premiers instants de formation des nucléi de cuivre sur la surface d'une électrode métallique a pour but de déterminer le mode de nucléation et d'obtenir des informations sur la stratégie à adopter pour réaliser un dépôt de cuivre (sur des substrats métalliques), permettant d'atteindre une surface active élevée. L'augmentation de la surface active est liée à la rugosité de l'électrode. Pour augmenter la rugosité, il faut déposer des petits nucléi de cuivre de façon hétérogène sur la surface des substrats. Comme détaillé au chapitre II, il existe deux modes de nucléation différents, instantané et progressif, et la stratégie à adopter est dépendante du mode de nucléation sur un substrat

donné. Quand la nucléation est progressive, de nouveaux nucléi sont générés de façon continue tout le long de la polarisation ; dans ce cas, une électrolyse à potentiel constant est envisagée. Tandis que pour une nucléation instantanée, tous les nucléi sont formés en même temps au début de la polarisation, une électrolyse à potentiel, ou courant, pulsé est donc privilégiée dans ce cas afin d'augmenter la rugosité.

Le phénomène de nucléation, ainsi que le début de la croissance des nucléi de cuivre sur les substrats, ont été étudiés en utilisant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Les conditions opératoires telles que le potentiel à imposer ($E_{\text{imposé}}$) et la quantité de charge du dépôt ($Q_{\text{optimisé}}$) pour obtenir des électrodes bimétalliques sensibles sont déduites de cette étude.

I.1.1 Mise en évidence du phénomène de nucléation par voltammétrie cyclique

La Figure III.1 présente les voltammogrammes cycliques tracés à 50 mV s^{-1} sur or (a), argent (b), platine (c) et INOX 316L (d) dans une solution désaérée de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfate de cuivre (CuSO_4) dans 1 mol L^{-1} d'acide sulfurique (H_2SO_4).

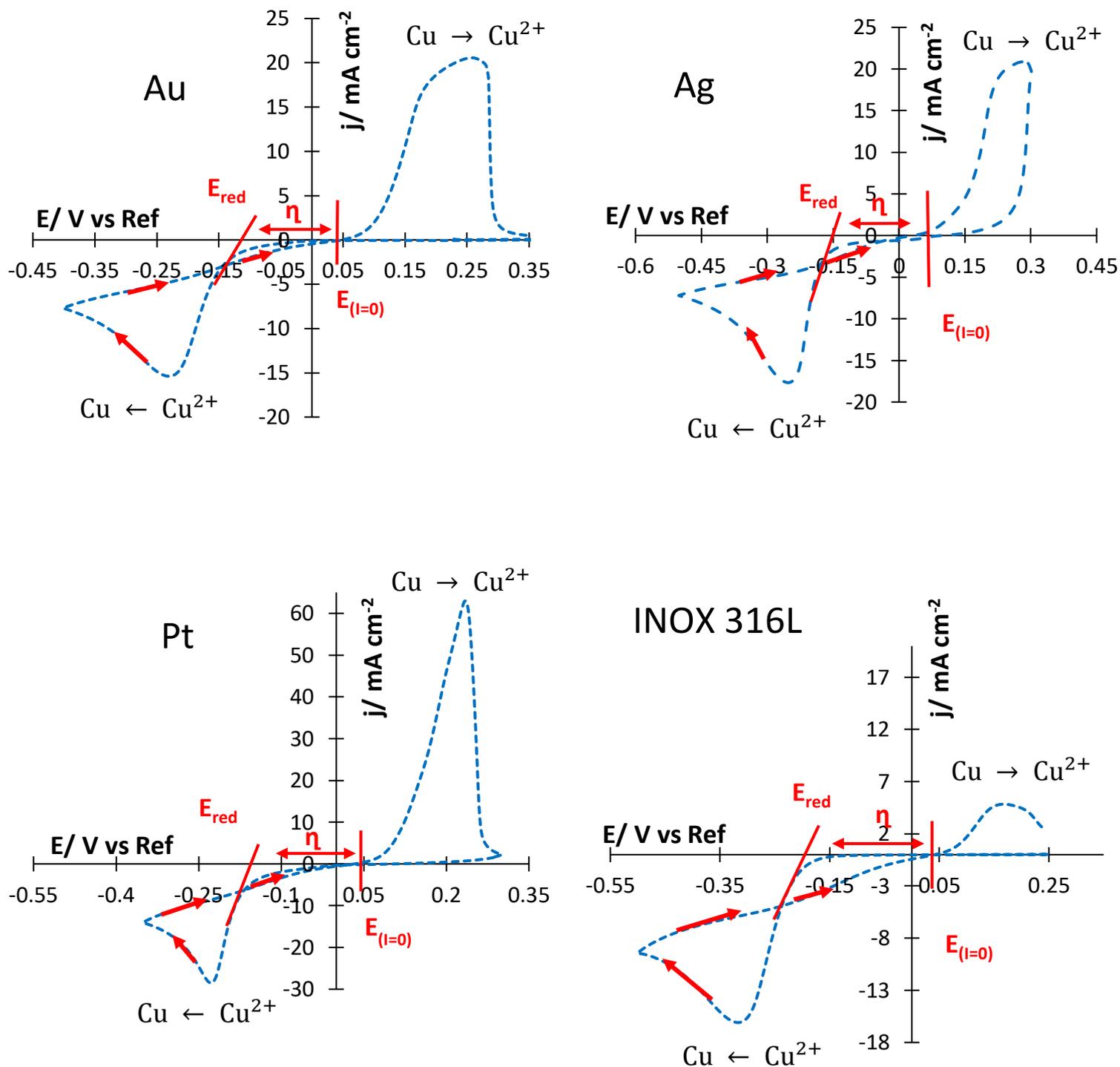


Figure III.1 : Voltammogrammes cycliques à 50 mV s^{-1} dans $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ désaéré contenant $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 . El. de travail Au, Ag, Pt, INOX 316L ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

Tous les voltammogrammes cycliques montrent un pic cathodique aux alentours de - 0,2 V vs Ref pour les substrats or, argent et platine et - 0,3 V vs Ref pour l'INOX correspondant à la réduction des ions Cu^{2+} en Cu (équation III.1) :



Ce pic de réduction est systématiquement associé à un pic de réoxydation lors du balayage retour à environ + 0,2 V vs Ref, caractéristique de la dissolution du cuivre déposé (équation III.2) :



Ces voltammogrammes mettent en évidence un processus d'électrocrystallisation, correspondant au croisement du signal (*crossover*) entre le balayage aller et le balayage retour, traduisant une irréversibilité due à la formation des nucléi de cuivre sur le substrat. Cette irréversibilité est typique de la création d'une phase solide, ici le cuivre, à la surface des électrodes [1 - 3]. Elle est directement observée sur les voltammogrammes sous la forme d'une surtension, dite de nucléation (η), qui correspond à la différence entre le potentiel de début de réduction des ions cuivre sur les différents substrats (E_{red}), indiqué par des lignes tangentes sur la Figure III.1, et le potentiel d'équilibre ($E_{(I=0)}$) du système Cu^{2+}/Cu , indiqué par des lignes verticales sur la Figure III.1 :

$$\eta = E_{\text{red}} - E_{(I=0)} \quad (\text{III. 3})$$

Les valeurs de la surtension de nucléation du cuivre mesurées sur chaque substrat sont résumées dans le Tableau III.1.

Couple bimétallique	Cu/Au	Cu/Ag	Cu/Pt	Cu/INOX 316L
η / mV	-150	-200	-180	-230

Tableau III.1 : Valeurs de surtension de nucléation du cuivre sur chaque substrat

Ces valeurs de surtension de nucléation sont des paramètres clés pour le dépôt car elles représentent les surtensions minimales requises pour réaliser les dépôts de cuivre par électrolyse.

I.1.2 Étude du phénomène de nucléation par chronoampérométrie

La chronoampérométrie est la technique électrochimique la plus adaptée pour étudier les phénomènes de nucléation [4 ; 5]. Une série de chronoampérogrammes a été tracée sur chacun des substrats dans une solution désaérée à 0,1 mol L⁻¹ de CuSO₄ dans 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ pour différents potentiels compris entre - 0,18 V vs Ref et - 0,22 V vs Ref. Un exemple de chronoampérogrammes obtenus sur un substrat d'argent pour différents potentiels est présenté sur la Figure III.2.

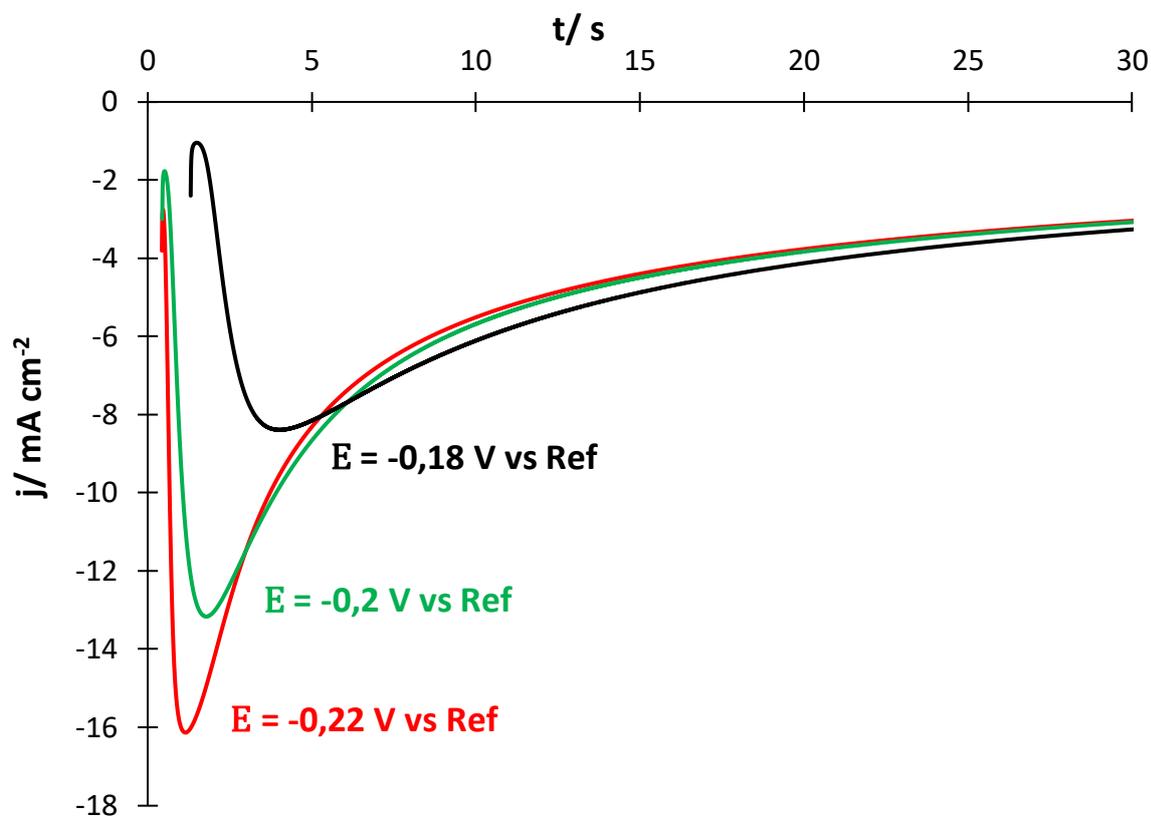


Figure III.2 : Chronoampérogrammes obtenus dans 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ désaéré contenant 0,1 mol L⁻¹ CuSO₄ pour différents potentiels appliqués : -0,18 V vs Ref (noir), -0,2 V vs Ref (vert) et -0,22 V vs Ref (rouge)

El. de travail Ag ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

Sur chacun des tracés, les trois parties de la courbe décrites précédemment dans le chapitre II pour un chronoampérogramme mettant en évidence un changement de phase, sont présentées. Il est observé qu'une diminution de potentiel entraîne une diminution de la valeur I_m et une augmentation de la valeur t_m . Cette observation est en accord avec l'équation II.14 du chapitre II citant que le produit ($I_m^2 t_m$) est constant à température et concentration fixées.

Les chronoampérogrammes de la Figure III.2 ont été adimensionnalisés et sont comparés, sur la Figure III.3, aux courbes théoriques calculées d'après les modèles de Scharifker et Hills, présentés au chapitre II [4 ; 5], afin d'identifier le mode de nucléation du cuivre sur l'argent.

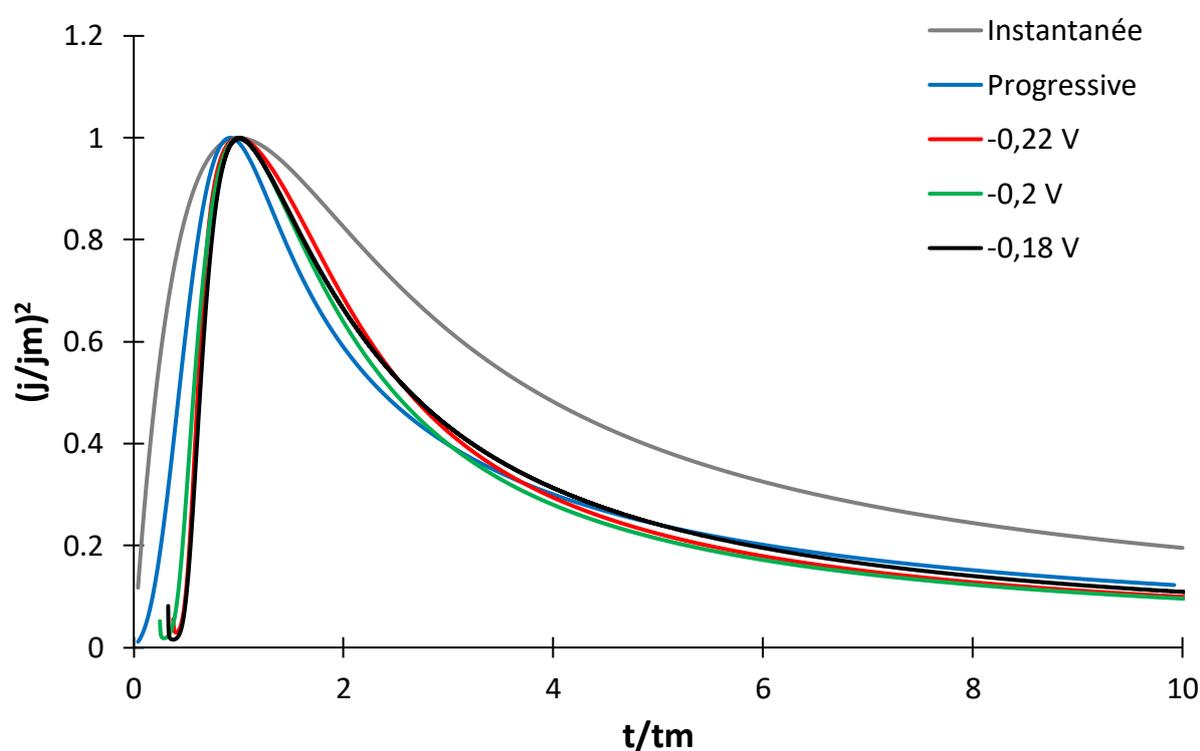


Figure III.3 : Comparaison des chronoampérogrammes adimensionnalisés avec les modèles théoriques (nucléation instantanée (gris) et nucléation progressive (bleu)) pour différents potentiels : -0,22 V vs Ref (rouge), -0,20 V vs Ref (vert) et -0,18 V vs Ref (noir),

El. de travail : Ag ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl

Les résultats de la Figure III.3 mettent en évidence un bon accord entre les données expérimentales et le modèle de nucléation progressive. La répétabilité des résultats a été vérifiée en traçant plusieurs chronoampérogrammes dans les mêmes conditions.

La même étude a été réalisée sur les substrats or, platine et INOX 316L. Les chronoampérogrammes ont été tracés sur les quatre substrats à différents potentiels. La Figure III.4 présente la superposition des chronoampérogrammes obtenus à $E = -0,14$ V vs Ref sur le substrat en or, $E = -0,2$ V vs Ref sur l'argent, $E = -0,15$ V vs Ref sur le platine et $E = -0,2$ V vs Ref sur l'INOX 316L.

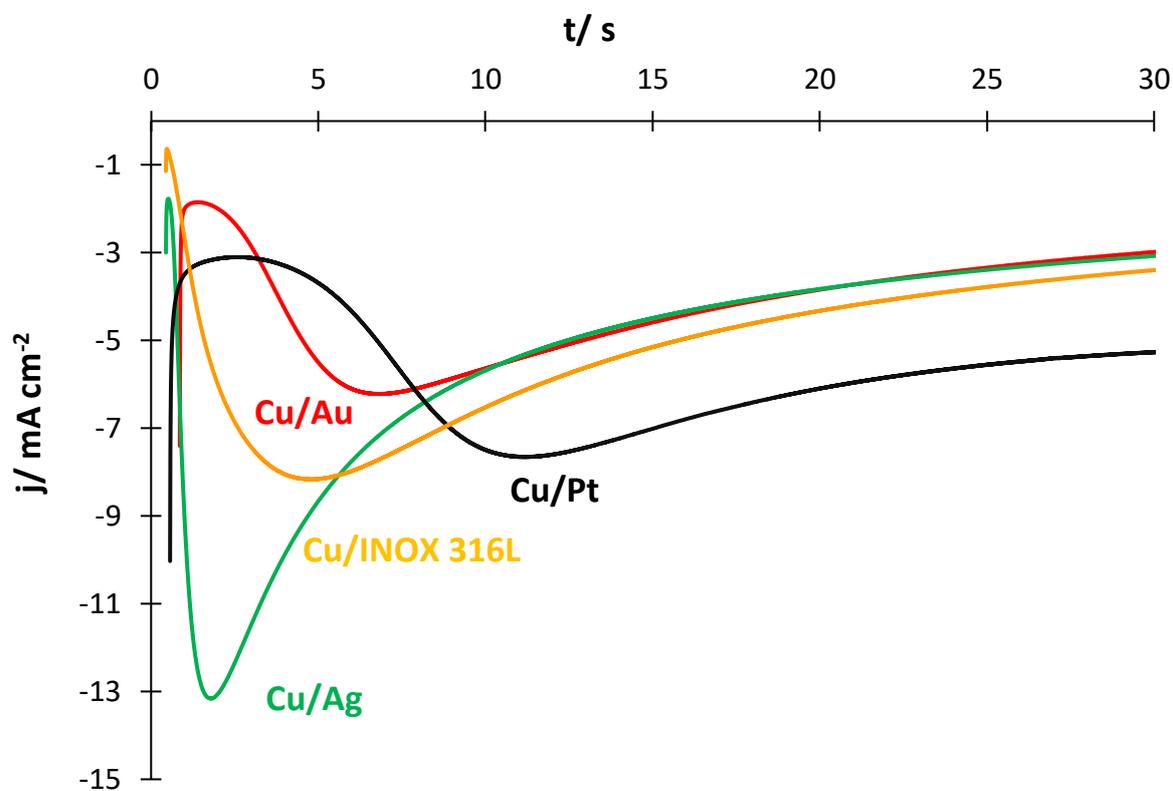
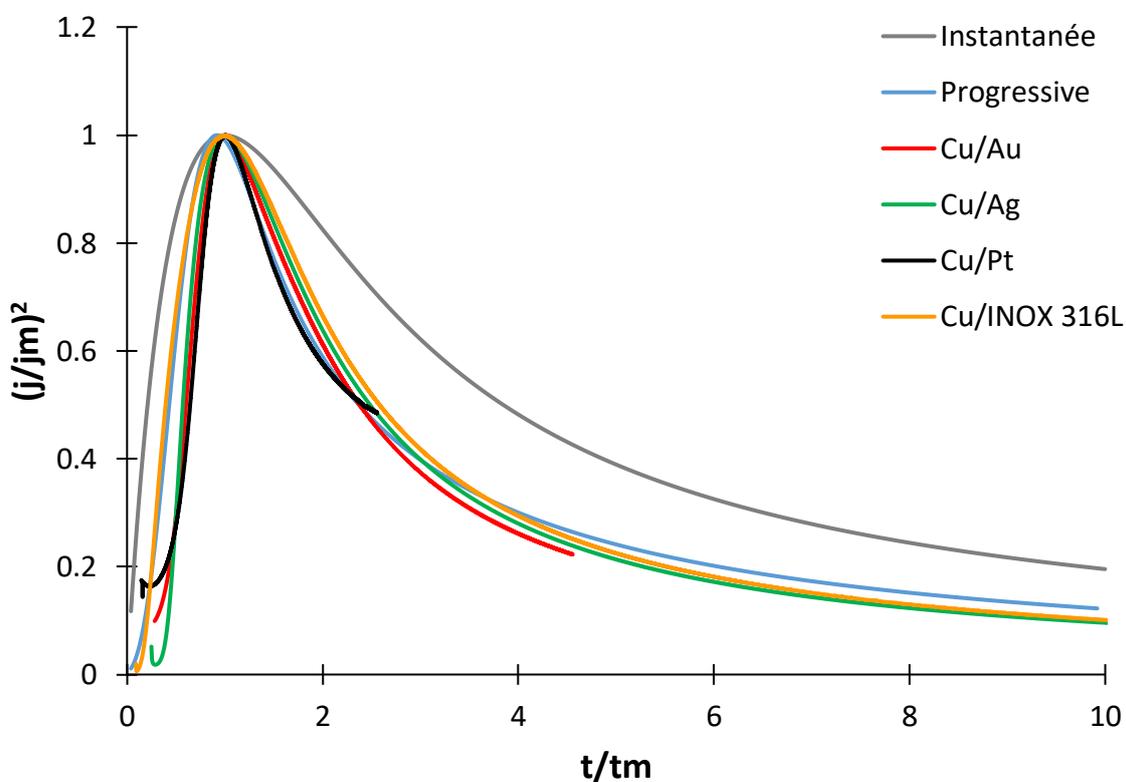


Figure III.4 : Chronoampérogrammes sur différents substrats dans $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ dans $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ désaéré.

El. de travail : Au (rouge), Ag (vert), Pt (noir), INOX 316L (orange) ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

Tous les substrats étudiés présentent des chronoampérogrammes typiques d'un changement de phase avec les trois zones bien visibles sur la Figure III.4.

La Figure III.5 présente la comparaison des chronoampérogrammes de la Figure III.4 adimensionalisés avec les deux modèles théoriques de nucléation progressive et instantanée.



Les données expérimentales sont en accord avec le modèle de nucléation progressive dans une large gamme de t/t_m quel que soit le substrat testé.

Il est possible de confirmer ce résultat à l'aide d'un traitement mathématique de la zone II des chronoampérogrammes de la Figure III.4. En effet, si la représentation graphique de la densité de courant en fonction de $t^{3/2}$ ($j = f(t^{3/2})$) est une droite, comme le montre la Figure III.6, il s'agit bien d'une nucléation progressive.

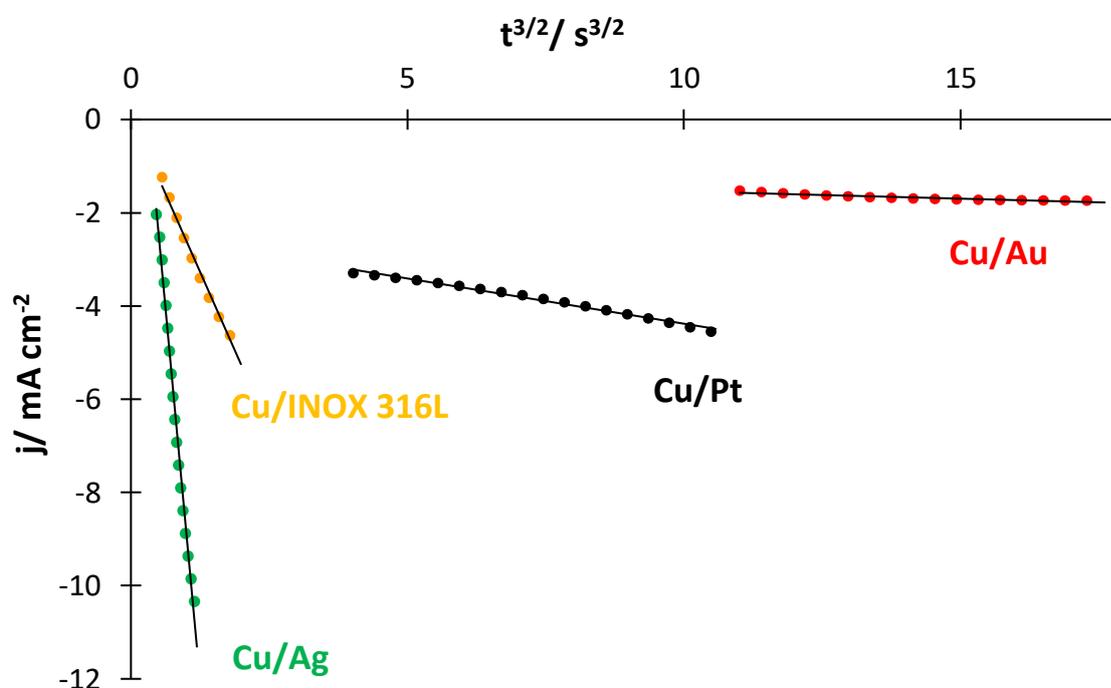


Figure III.6 : Tracés des droites $j = f(t^{3/2})$ pour chaque substrat : Cu/Au (rouge), Cu/Ag (vert), Cu/Pt (noir) et Cu/INOX 316L (orange)

Tous ces résultats confirment un mécanisme de nucléation progressive du cuivre sur l'ensemble des substrats étudiés. Pour rappel : dans le cas d'une nucléation progressive, la génération des nucléi est continue, donc la stratégie retenue afin d'atteindre la surface active la plus grande, est une électrolyse continue à potentiel constant.

I.2 Caractérisation des dépôts

Le mode de nucléation progressif a été également confirmé par des observations au microscope électronique à balayage. La Figure III.7 montre des micrographies MEB des électrodes d'or (a), argent (b), platine (c) et INOX 316L (d) après des électrolyses de quelques secondes dans une solution désaérée de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ dans $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

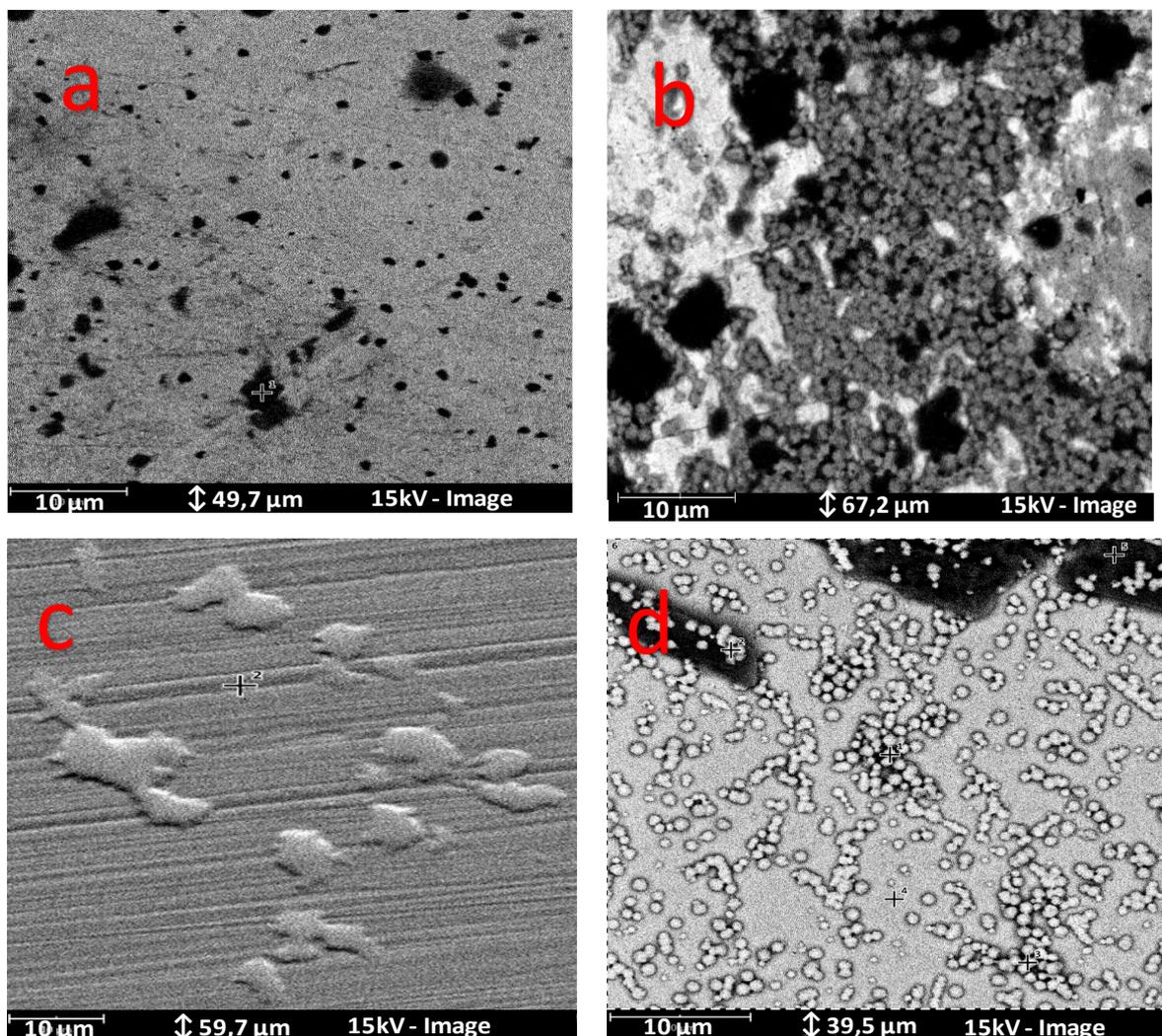


Figure III.7 : Observations MEB de nucléi de cuivre après une électrolyse de : 6 secondes à $E = -0,14 \text{ V}$ vs Ref sur Au (a), 2 secondes à $E = -0,20 \text{ V}$ vs Ref sur Ag (b), 11 secondes à $-0,15 \text{ V}$ vs Ref sur Pt (c) et 5 secondes à $E = -0,2 \text{ V}$ vs Ref sur INOX 316L (d)

Les observations MEB présentées à la Figure III.7 mettent en évidence :

- des tailles de nucléi hétérogènes ; signifiant qu'ils n'ont pas été générés uniquement lors de l'impulsion du potentiel,
- une répartition aléatoire sur les surfaces métalliques, caractéristique d'une nucléation progressive.

I.3 Vitesse de germination et potentiel de dépôt

Lorsque la nucléation est progressive, la croissance globale des nucléi est contrôlée par deux vitesses différentes, comme présenté au chapitre II (Figure II.4 (a)) :

- i. la vitesse de germination qui représente le nombre de nucléi générés en fonction du temps,
- ii. la vitesse de croissance qui représente l'augmentation de la taille des nucléi au cours du temps.

Ici, afin d'augmenter la surface active, donc la sensibilité de l'électrode, il faut générer un grand nombre de petits plots du métal déposé, aléatoirement sur le substrat sans entièrement couvrir la surface. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre (i) la vitesse de germination et (ii) la vitesse de croissance pour conduire à une répartition hétérogène de petits plots de cuivre sur le substrat, formant une surface rugueuse.

I.3.1 Potentiel du dépôt

Massot *et al.* ont suggéré une relation entre la surtension et la rugosité de l'électrode [6].

Principalement, les effets des vitesses (i) et (ii) mentionnées sont prépondérants pour :

- les faibles surtensions, dû au dépôt de petites particules métalliques sur le substrat
- les fortes surtensions, dû à la répartition hétérogène du métal déposé sur la couche formée après remplissage de tous les sites disponibles.
- Aux valeurs intermédiaires, la rugosité est considérée comme minimale.

Ainsi, afin d'obtenir les plus grandes surfaces bimétalliques actives, il faut donc imposer une faible surtension. Les potentiels à imposer pour les électrolyses sont présentés sur le Tableau III.2.

Couple bimétallique	Cu/Au	Cu/Ag	Cu/Pt	Cu/INOX 316L
$E_{\text{imposé}} / \text{V vs Ref}$	-0,14	-0,2	-0,15	-0,2

Tableau III.2 : Valeurs de potentiel à imposer pour déposer du cuivre sur les substrats

I.3.2 Calcul de la vitesse de germination

Le domaine de surtension dans le cas d'une nucléation progressive dépend de la vitesse de germination AN_0 .

Il est possible de calculer la vitesse de germination après une courte durée d'électrolyse en appliquant les équations II.12 et II.13 (chapitre II). La valeur du coefficient de diffusion utilisé pour les ions cuivre à 298 K est de $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [7]. Le Tableau III.3 présente la vitesse de nucléation calculée du cuivre sur l'or, l'argent, le platine et l'acier inoxydable.

Couple bimétallique	Cu/Au	Cu/Ag	Cu/Pt	Cu/INOX 316L
$10^4 \text{ AN}_0 / \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	3	6	2	3

Tableau III.3 : Valeurs de la vitesse de germination du cuivre sur les substrats

Ces résultats indiquent que la nature du substrat influence la croissance du dépôt électrolytique : les vitesses de germination sont similaires sur Au, Pt et INOX 316L. Par contre, sur Ag, la vitesse paraît plus élevée. Nous pouvons donc présager que les charges optimales de dépôt ne seront donc pas identiques pour chacun des substrats.

I.4 Détermination de la charge optimale de dépôt

La charge engagée pour la réalisation d'un dépôt est un paramètre clé permettant le contrôle de la surface active. Précédemment au LEGOS, Chen et al. [8] ont travaillé sur l'optimisation de la charge pour le dépôt d'Ag sur Au et ont souligné l'influence majeure de la charge de dépôt des particules d'argent sur les performances des électrodes

bimétalliques vis-à-vis de la détection des nitrates et ont mis en évidence une valeur optimale de la charge.

I.4.1 Calcul de la charge optimale

La croissance de la densité du courant (en valeur absolue) en fonction du temps, observée sur les chronoampérogrammes de la Figure III.4, est liée à une augmentation de la surface active jusqu'au point maximum (j_m , t_m) comme expliqué dans le chapitre II. À ce point caractéristique, la surface active de l'électrode est donc maximale.

Selon la loi de Faraday, l'aire sous la courbe $j = f(t)$ schématisée sur la Figure III.8 entre t_0 et t_m donne accès directement à la charge optimale à appliquer pour obtenir la plus grande surface active (équation III.4) :

$$q = \int_{t_0}^{t_m} j. dt \quad (\text{III. 4})$$

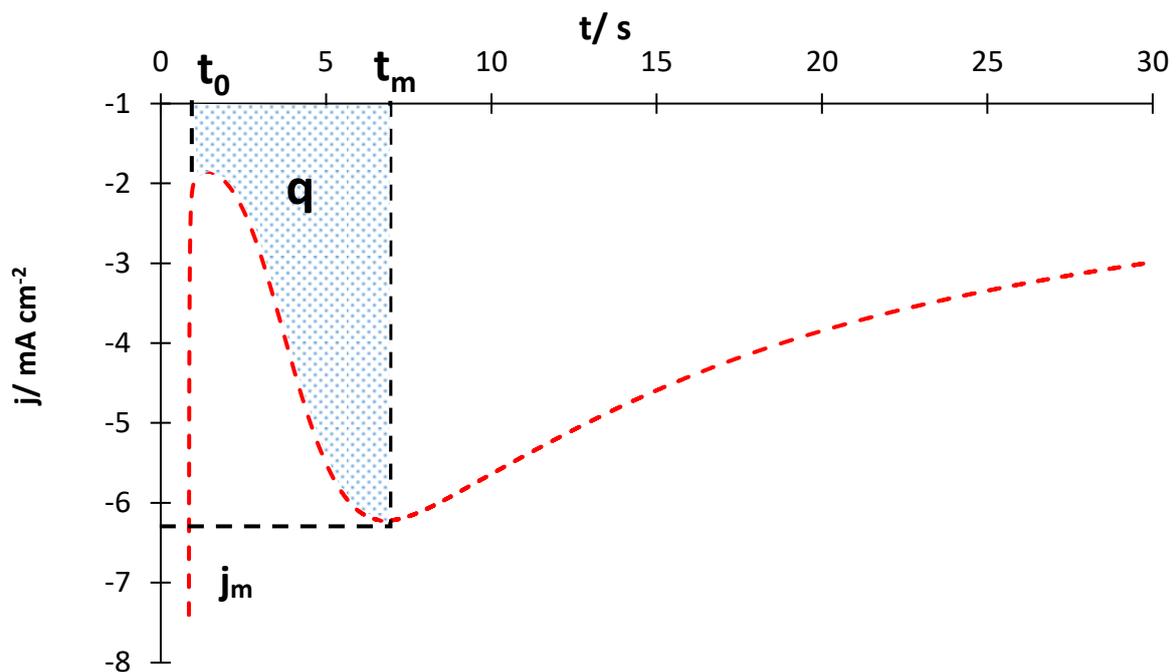


Figure III.8 : Exemple de chronoampéromètre illustrant l'aire sous la courbe entre t_0 et t_m permettant le calcul de la charge optimale

Les densités de charges optimales (q) déterminées en intégrant les chronoampéromètres de la Figure III.4 jusqu'à t_m sont regroupées dans le Tableau III.4.

Couple bimétallique	Cu/Au	Cu/Ag	Cu/Pt	Cu/INOX 316L
Densité de charge optimale $ q / \text{mC cm}^{-2}$	23,5	11,9	51,8	16,5

Tableau III.4 : Tableau récapitulatif des valeurs absolues des densités de charges optimales sur les quatre substrats Cu/Au, Cu/Ag, Cu/Pt et Cu/INOX 316L

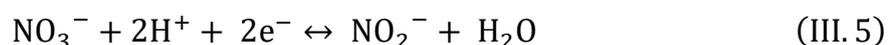
Ces résultats confirment que la charge optimale varie en fonction du substrat. Il n'existe donc pas de charge universelle permettant d'atteindre la surface active la plus grande, les conditions de dépôt doivent être adaptées à chaque couple (substrat d'électrode/Cu).

1.4.2 Confirmation expérimentale de la charge optimale

Afin de valider la charge optimale déterminée par intégration jusqu'à t_m du chronoampérogramme obtenue sur or, on compare les performances d'électrodes d'or préparées avec des dépôts de cuivre réalisés avec différentes charges, en les utilisant pour détecter 1 mmol L^{-1} de nitrates dans l'eau de mer artificielle. La technique électrochimique utilisée pour ces détections comparatives est la voltammétrie à vague carrée (SWV).

Pour la SWV, les valeurs d'amplitude et de pas de potentiel doivent respecter les conditions suivantes : $E_{sw} = 50/n$ et $E_{step} = 10/n$, où n est le nombre d'électron(s) échangé(s) [1].

En considérant la réduction du nitrate en nitrite selon la réaction (III.5), deux électrons sont échangés, donc $E_{sw} = 25 \text{ mV}$ et $E_{step} = 5 \text{ mV}$.



La fréquence de signal doit être comprise dans un domaine où le tracé de l'intensité différentielle du pic en fonction de la fréquence du signal ($(\delta I_p = f(f))$) est linéaire. La

fréquence du signal qui permet à la fois une sensibilité suffisante et un bruit minimal, est de 25 Hz.

Les voltammogrammes obtenus après correction de la ligne de base pour chaque charge de dépôt de cuivre sur or testée, à $E_{sw} = 25$ mV, $E_{step} = 5$ mV et $f = 25$ Hz sont présentés sur la Figure III.9.

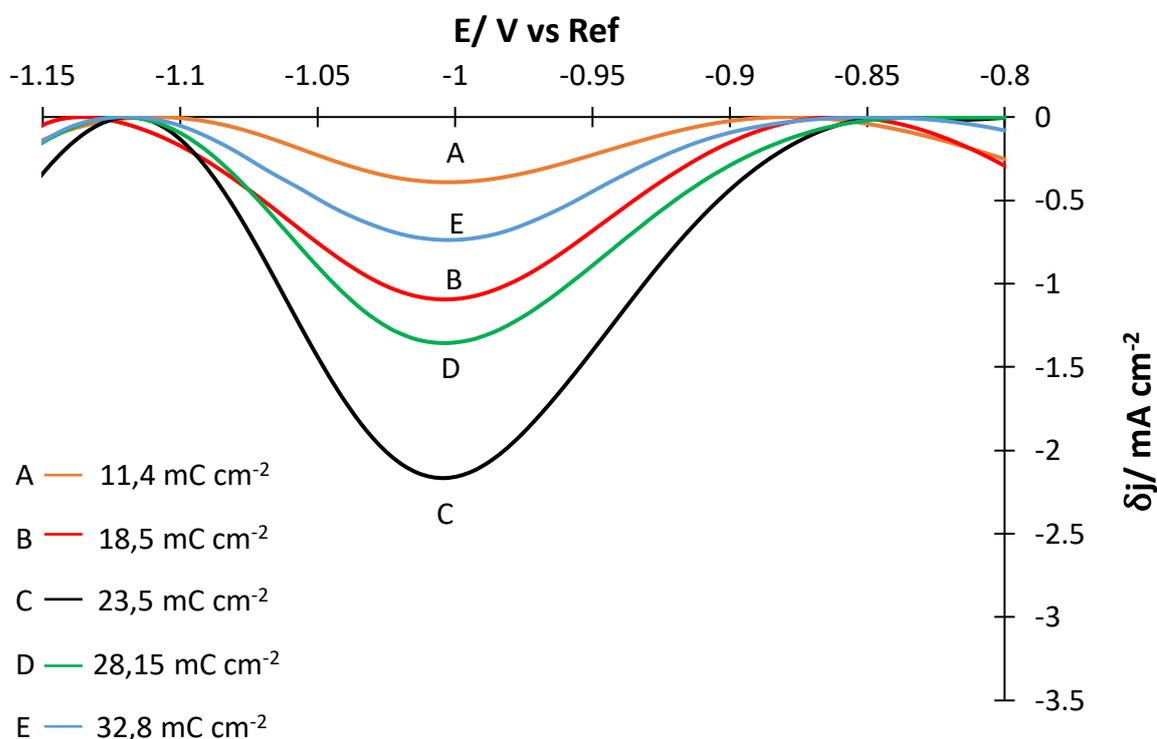


Figure III.9 : Voltammogrammes à vague carrée à $f = 25$ Hz, $E_{step} = 5$ mV et $E_{sw} = 25$ mV, obtenus dans de l'eau de mer artificielle contenant 1 mmol L^{-1} de nitrates en fonction de la valeur absolue de la densité de charge de coupure utilisée pour le dépôt sur l'électrode d'or.

El. de travail : Cu/Au ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

La densité de courant différentiel correspondant au pic de réduction des nitrates ($E = -1$ V vs Ref) augmente lorsque la densité de charge du dépôt de cuivre passe de $|q| = 11,4$ mC cm^{-2} (A) à $|q| = 23,5$ mC cm^{-2} (C), synonyme d'une augmentation de la surface active.

Cependant, l'augmentation de $|q| = 23,5 \text{ mC cm}^{-2}$ (C) à $|q| = 32,8 \text{ mC cm}^{-2}$ (E) entraîne une chute du signal de réduction des nitrates. Ce comportement, observé précédemment par Chen *et al.* [8], est dû à une croissance excessive de nucléi de cuivre sur la surface jusqu'au point de recouvrir entièrement la surface du substrat réduisant ainsi sa rugosité, L'électrode se comporte alors comme une électrode de cuivre massive. Sur la Figure III.10, est présentée tracée la densité du pic des nitrates mesurée sur les SWV de la Figure III.9 en fonction de la densité de charge de dépôt de cuivre. Le tracé obtenu est de type : « Volcano plot ».

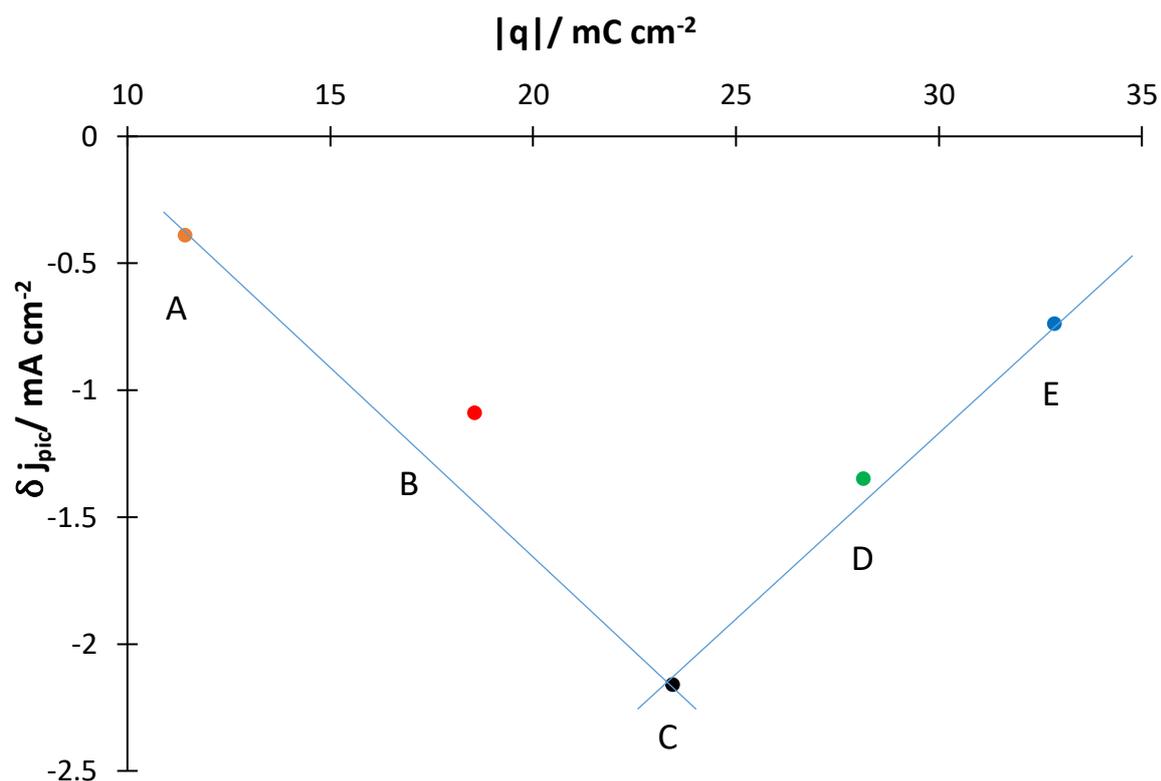


Figure III.10: Variation des densités de courant du pic de réduction de 1 mmol L^{-1} de nitrates dans de l'eau de mer artificielle obtenues en fonction de la densité de charge de coupure utilisée

El. de travail : Cu/Au ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

La charge optimale correspond à l'intersection des deux droites ($\delta j_{pic} = f(|q|)$) dont la valeur obtenue est égale à la charge déterminée précédemment par intégration à partir des chronoampérogrammes soit $q_{optimale} = -23,5 \text{ mC cm}^{-2}$ [9 ; 10].

La même expérience a également été effectuée pour les autres substrats et les résultats obtenus confirment que les charges calculées directement à partir des chronoampérogrammes représentent effectivement la meilleure sensibilité vis-à-vis la détection des nitrates.

Ces résultats mettent en évidence que la méthode employée pour déterminer la charge optimale par intégration directe des chronoampérogrammes de la Figure III.4 est efficace et rapide, comparée à la méthodologie indirecte du volcano plot. Les charges optimales sont donc déterminées par cette méthode pour l'ensemble des substrats. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le *Journal of Electroanalytical Chemistry* en 2022 [11].

Les potentiels et les charges optimales déterminés ont été utilisés pour préparer des électrodes afin de détecter directement les nitrates dans l'eau de mer artificielle à des concentrations comprises entre quelque nanomolaires et $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ et des concentrations plus élevées dans les eaux douces, peu conductrices. Les résultats obtenus sont détaillés dans le chapitre suivant.

La deuxième voie d'augmentation de la sensibilité de l'électrode de travail se base sur la modification directe de la rugosité de la surface d'une électrode de cuivre massif.

II- Traitement de surface d'une électrode de cuivre

Des études ont montré que les électrodes de cuivre prétraité et/ou modifié sont efficaces pour la détection des nitrates [11 - 13]. Cependant, peu d'informations concernant les conditions optimales des prétraitements et/ou des modifications des électrodes de cuivre sont présentées dans ces études. De plus, les électrodes formées semblent être insuffisamment sensibles pour la détection et le dosage des ions nitrate dans les échantillons d'eaux naturelles [11 ; 14].

Le but de cette partie est d'évaluer la faisabilité d'une nouvelle approche pour modifier l'état de surface du cuivre massif. Cette modification de surface se fait par une polarisation anodique pour dissoudre le cuivre massif dans une solution d'acide sulfurique désaérée, suivie par une polarisation cathodique afin de redéposer les ions Cu^{2+} dissous encore présents au niveau de la couche de diffusion.

Le défi est de déterminer les quantités de cuivre à dissoudre et à redéposer ainsi que le nombre de cycles dissolution – redéposition pour atteindre une rugosité optimale.

La stratégie mise en place pour obtenir des conditions optimales est la suivante :

- premièrement, fixer une charge de dissolution et faire varier la charge de redépôt,
- dans un deuxième temps, fixer la charge de dépôt optimale trouvée et faire varier la charge de dissolution,
- enfin, fixer les paramètres optimums obtenus et faire varier le nombre de cycles dissolution – redépôt.

II.1 Prétraitement de l'électrode

Afin d'obtenir une surface de cuivre initiale reproductible, un protocole de prétraitement du cuivre massif a été mis en place. Ce prétraitement consiste à décaper électrochimiquement la surface du cuivre dans une solution à 75% H_3PO_4 volumique à 300 mA cm^{-2} pendant 5 minutes.

L'effet du prétraitement sur l'électrode est examiné sur la Figure III.11 en comparant la répétabilité des électrodes de cuivre non prétraitées (bleu) et des électrodes de cuivre prétraitées (rouge) vis-à-vis de la détection des nitrates à 1 mmol L^{-1} dans l'eau de mer artificielle par voltammétrie à vague carrée, selon le protocole détaillé dans la première partie du chapitre.

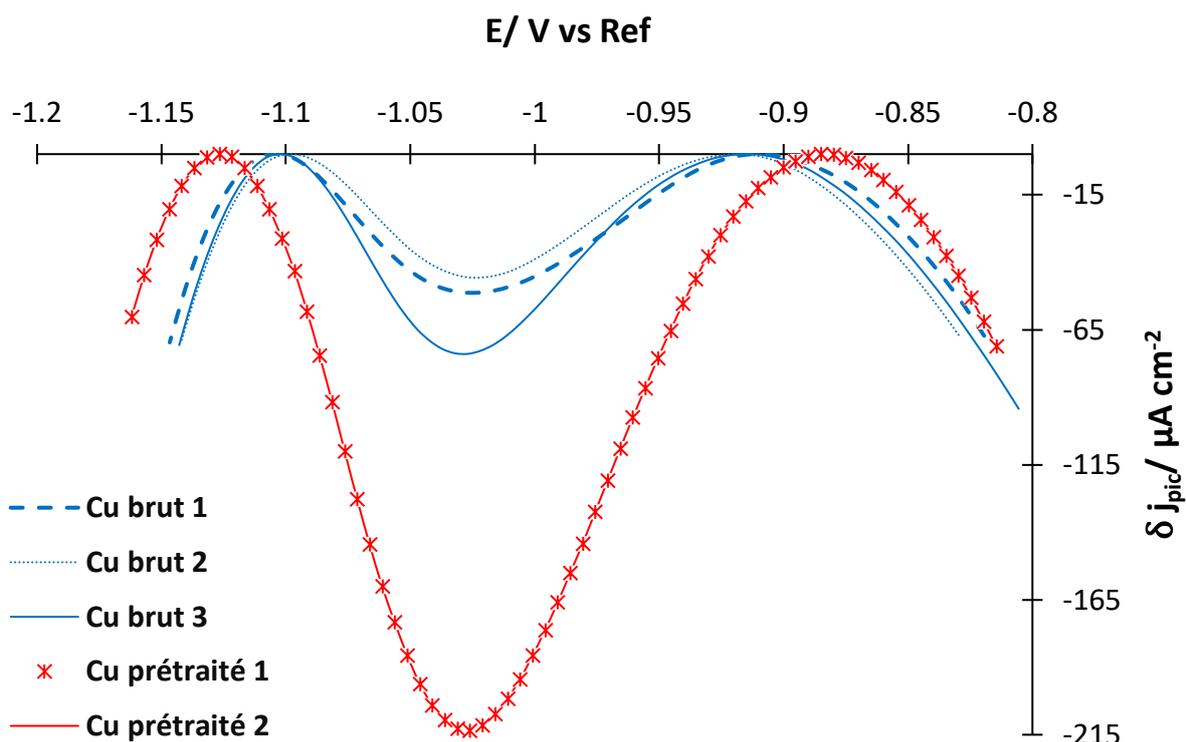


Figure III.11 : Voltammogrammes à vague carrée à $f = 25 \text{ Hz}$, $E_{step} = 5 \text{ mV}$ et $E_{sw} = 25 \text{ mV}$, obtenus dans de l'eau de mer artificielle contenant 1 mmol L^{-1} de nitrates.

El. de travail : Cu non prétraité (bleu), Cu prétraité (rouge) ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

La Figure III.11 montre que l'intensité du pic de réduction des nitrates est 4 fois plus intense lorsque l'électrode a été prétraitée. Ceci pourrait être attribué à une augmentation de la rugosité de l'électrode durant le prétraitement, qui implique la dissolution hétérogène des cristaux de cuivre de la surface ; d'où, une augmentation de la sensibilité de l'électrode.

Par ailleurs, il est observé sur cette figure que le pic de réduction des nitrates à - 1 V vs Ref pour la détection de 1 mmol L⁻¹ de nitrate sur des électrodes prétraitées est bien reproductible, contrairement aux signaux obtenus avec des électrodes non prétraitées.

Par conséquent, ce protocole de prétraitement a été intégré dans le processus de modification de la surface de l'électrode de cuivre.

II.2 Conditions optimales pour la dissolution – dépôt

Afin de déterminer les conditions opératoires (charges, potentiel et intensité) à appliquer pendant les électrolyses, le comportement du cuivre dans une solution désaérée d'acide sulfurique à 0,5 mol L⁻¹ a été étudié par voltammétrie cyclique à 50 mV s⁻¹ et le voltammogramme obtenu est présenté à la Figure III.12.

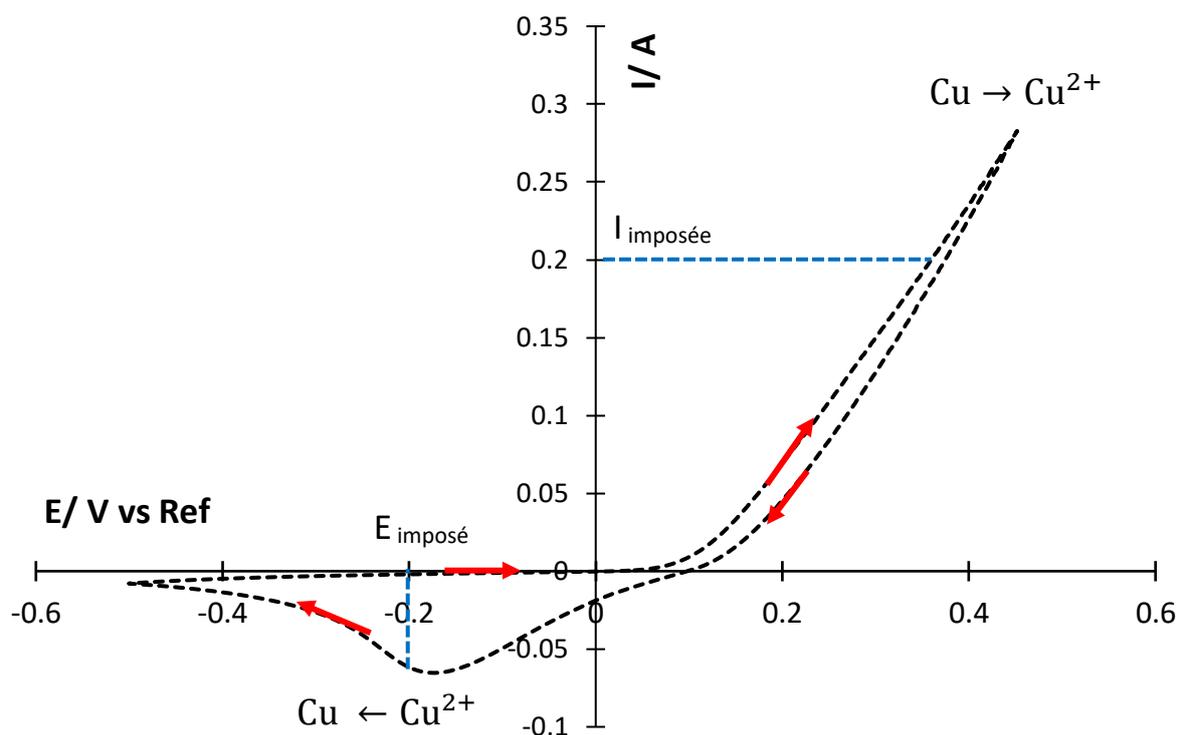


Figure III.12 : Voltammogramme cyclique à 50 mV s^{-1} dans $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ désaéré

El. de travail : Cu ($S = 0,32 \text{ cm}^2$) ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

Ce voltammogramme présente une réaction d'oxydation de forme exponentielle qui débute à $0,04 \text{ V}$ vs Ref correspondant à la dissolution du cuivre dans la solution, suivie par un pic de réduction aux alentours de $-0,15 \text{ V}$ vs Ref associé à la réduction des ions Cu^{2+} dissous présents dans la couche de diffusion.

Dans le cas d'un régime d'activation, les électrolyses peuvent être réalisées à intensité ou à potentiel imposés. Le choix a été fait de dissoudre le métal par une électrolyse à intensité imposée pour faciliter l'intégration et le calcul de la charge à imposer.

L'intensité ne doit être ni trop faible pour dissoudre suffisamment de cuivre ni trop élevée pour éviter de dissoudre une grande quantité de cuivre et ainsi dégrader l'électrode. La valeur intermédiaire ($I_{\text{imposée}} = 0,2 \text{ A}$) a été donc choisie.

Par ailleurs, l'étape de redépôt a été effectuée à potentiel imposé afin de réduire sélectivement les ions Cu^{2+} en Cu et d'éviter le risque de réduction du solvant (formation des bulles de dihydrogène à la surface de l'électrode). Un potentiel légèrement supérieur en valeur absolue au potentiel du pic de réduction des ions Cu^{2+} de $E_{\text{imposé}} = -0,2 \text{ V vs Ref}$ est choisi pour redéposer le cuivre.

II.2.1 Influence de la charge cathodique

La densité de charge anodique a été fixée à $0,6 \text{ C cm}^{-2}$ et la variation de la densité de charge cathodique a été étudiée entre $-0,138 \text{ mC cm}^{-2}$ et $-0,17 \text{ mC cm}^{-2}$.

Les performances des électrodes obtenues ont été évaluées en mesurant la densité de courant différentiel du pic correspondant à la réduction de 1 mmol L^{-1} de nitrates dans l'eau de mer artificielle (Figure III.13).

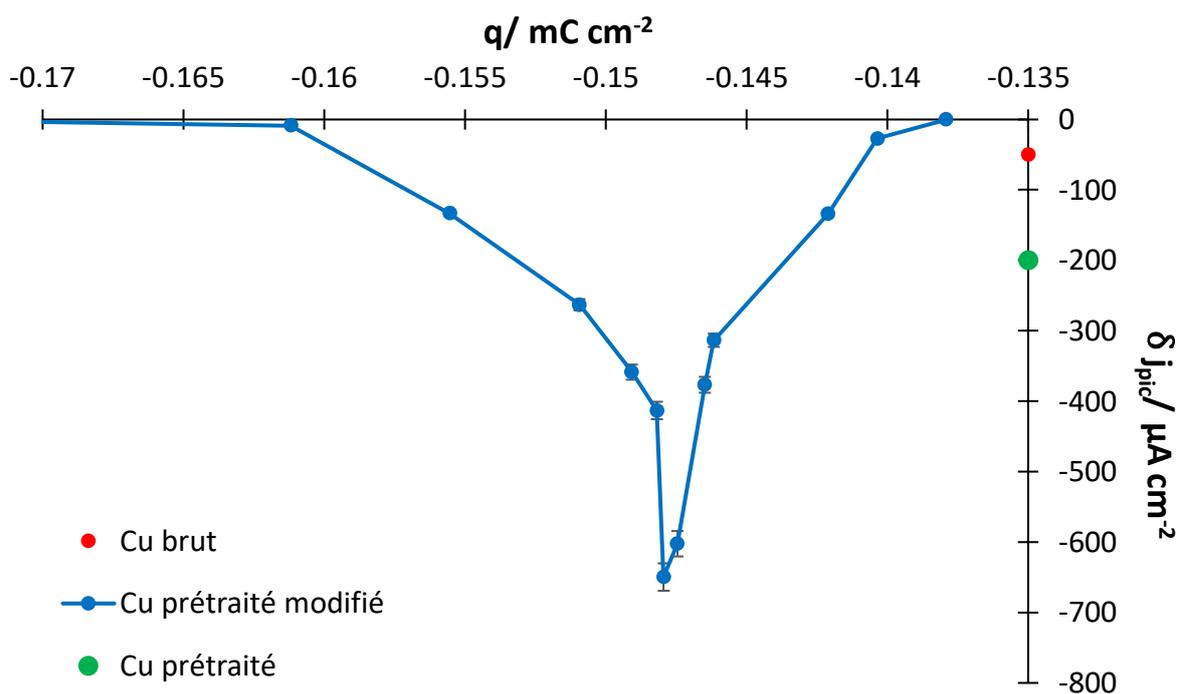


Figure III.13 : Variation des densités de courant différentiel du pic de réduction de 1 mmol L^{-1} de nitrates dans de l'eau de mer artificielle obtenue pour différentes électrodes modifiées, en fonction de la charge cathodique appliquée

El. de travail : Cu brut (●), Cu prétraité modifié (●) et Cu prétraité (●); Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

Les résultats obtenus sur la Figure III.13 montrent une augmentation de la densité de courant différentiel correspondant au pic de réduction des nitrates ; donc la sensibilité de l'électrode, en fonction de la densité de charge cathodique jusqu'à un maximum à $q = -0,148 \text{ C cm}^{-2}$, au-delà de laquelle la sensibilité de l'électrode diminue.

Ce résultat met en évidence l'effet de la variation de la quantité du cuivre redéposée et confirme qu'une simple dissolution du cuivre n'augmente pas suffisamment la surface active de l'électrode.

La densité de charge cathodique optimale est donc de $-0,148 \text{ C cm}^{-2}$, correspondant à un ratio $\frac{q_{\text{anodique}}}{q_{\text{cathodique}}} = 4$. Dans ces conditions, la densité de courant différentiel est multipliée par 4 par rapport à une électrode prétraitée non modifiée (en vert sur la Figure III.13), et par 13 par rapport à une électrode brute (en rouge sur la Figure III.13).

II.2.2 Influence de la variation de la charge anodique

Pour confirmer ces résultats, la charge cathodique optimale de $-0,148 \text{ C cm}^{-2}$ déterminée a été fixée afin d'étudier la variation de charge anodique.

Le même ratio optimal $\frac{q_{\text{anodique}}}{q_{\text{cathodique}}} = 4$ a été retrouvé, la densité de charge anodique de $0,6 \text{ C cm}^{-2}$ initialement fixée donne le meilleur signal vis-à-vis de la réduction des nitrates.

II.2.3 Nombre de cycles dissolution – dépôt

La dernière étape de l'optimisation de la sensibilité de l'électrode par modification de sa surface consiste à étudier l'effet du nombre de cycles dissolution - dépôt. Le but est de déterminer si la réalisation de plusieurs cycles de dissolution - dépôt permet d'accroître la rugosité de l'électrode.

Cette étude a été réalisée en appliquant les conditions optimales déterminées précédemment :

- $q_{\text{anodique}} = 0,6 \text{ C cm}^{-2}$ à $I_{\text{imposée}} = 0,2 \text{ A}$,
- $q_{\text{cathodique}} = -0,148 \text{ C cm}^{-2}$ à $E_{\text{imposé}} = -0,2 \text{ V vs Ref.}$

La Figure III.14 présente la variation de la densité de courant différentiel du pic de réduction de 1 mmol L^{-1} de nitrates dans l'eau de mer artificielle en fonction du nombre de cycles effectués pour modifier l'électrode de cuivre.

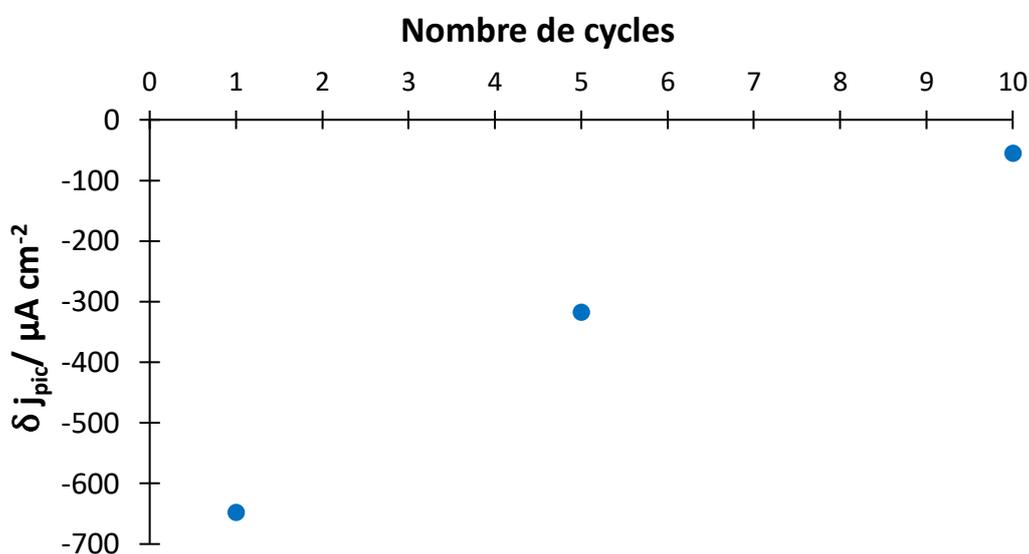


Figure III.14 : Variation de la densité de courant différentiel du pic de réduction de 1 mmol L^{-1} de nitrates dans l'eau de mer artificielle en fonction du nombre de cycles (dissolution-dépôt) effectués

El. de travail : $\text{Cu}_{\text{modifié}}$; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M) :

Ce résultat montre que la densité de courant différentiel correspondant à la réduction des nitrates diminue significativement avec l'augmentation du nombre de cycles réalisés. En effet, lors du premier cycle dissolution - dépôt, une rugosité dite optimale est créée et en augmentant le nombre de cycles, cette rugosité s'atténue entraînant une diminution de la

sensibilité de l'électrode. Ce résultat met donc en évidence qu'un seul cycle de dissolution – dépôt permet de disposer de la surface active la plus élevée.

II.3 Synthèse

Les conditions opératoires optimales déterminées pour la préparation des électrodes de cuivre ayant les plus grandes surfaces actives sont regroupées dans le Tableau III.5.

	Prétraitement	Traitement	
		Dissolution	Dépôt
Solution	H ₃ PO ₄ (75% Volumique)	H ₂ SO ₄ désaérée (0,5 mol L ⁻¹)	
Paramètres	$j_{\text{imposée}} = 300 \text{ mA cm}^{-2}$ 5 minutes	$I_{\text{imposée}} = 0,2 \text{ A}$ $q_{\text{anodique}} = 0,6 \text{ C cm}^{-2}$	$E_{\text{imposé}} = -0,2 \text{ V vs Ref}$ $q_{\text{cathodique}} = -0,148 \text{ C cm}^{-2}$

Tableau III.5: Récapitulatif des conditions optimales pour la préparation d'une électrode de cuivre modifié

Ces conditions optimales ont été appliquées pour générer des électrodes de cuivre modifié pour la détection directe des nitrates dont les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Conclusions

L'objectif de ce chapitre est la détermination des conditions opératoires optimales pour la préparation des électrodes bimétalliques et des électrodes de cuivre modifié procurant la plus grande sensibilité possible pour le dosage des ions nitrates.

L'étude du phénomène de nucléation du cuivre sur or, argent, platine et acier inoxydable 316L a montré que les nucléi de cuivre sont générés suivant un modèle progressif au cours de l'électrolyse et se déposent donc de façon hétérogène sur la surface des substrats. Une électrolyse à potentiel imposé est donc nécessaire pour préparer des électrodes bimétalliques avec la plus grande surface active. Les densités de charges optimales pour le dépôt électrolytique du cuivre sur les substrats métalliques se mesurent directement sur les chronoampérogrammes par intégration entre t_0 et t_m . Cette méthodologie de détermination de la densité de charge optimale a été confirmée expérimentalement avec la méthode de « Volcano plot ».

La modification de la surface d'une électrode de cuivre massif par dissolution / dépôt est précédée d'une électrolyse à 300 mA cm^{-2} dans l'acide phosphorique à 75% volumique pendant 5 minutes pour préparer une surface initiale reproductible.

Une modification de surface est ensuite réalisée à une densité de charge anodique de $0,6 \text{ C cm}^{-2}$ à intensité imposée = $0,2 \text{ A}$; couplée à une électrolyse à potentiel imposé = $-0,2 \text{ V}$ vs Ref jusqu'à une densité de charge cathodique de $-0,148 \text{ C cm}^{-2}$. Cette procédure permet

d'augmenter la sensibilité de l'électrode de 400% par rapport à une électrode de cuivre seulement prétraitée et d'un facteur 13 par rapport à une électrode de cuivre brute.

En comparant les performances des deux électrodes obtenues par les deux méthodes, aux conditions optimales dans une solution témoin d'eau de mer artificielle contenant 1 mmol L⁻¹ de nitrate, il apparaît que l'électrode bimétallique présente une densité de courant différentiel du pic de réduction de nitrate de 2,1 mA cm⁻² (tiré de la Figure III.9) plus grande que pour l'électrode en cuivre modifié qui présente une densité de courant différentiel du pic de 0,65 mA cm⁻² selon la Figure III.11.

Les paramètres optimisés ont été utilisés pour générer des électrodes bimétalliques et des électrodes de cuivre modifié afin de détecter et de doser les nitrates dans différentes matrices d'eau dans le chapitre suivant.

Références

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, et J. L. Brisset, *Électrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson Paris, (1983).
- [2] X.-H. Xu et C. L. Hussey, Electrodeposition of Silver on Metallic and Nonmetallic Electrodes from the Acidic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.*, 139, (1992), 1295-1301, doi: 10.1149/1.2069399
- [3] L. Legrand, A. Tranchant, et R. Messina, Electrodeposition Studies of Aluminum on Tungsten Electrode from DMSO 2 Electrolytes: Determination of Al^{III} Species Diffusion Coefficients, *J. Electrochem. Soc.*, 141, (1994), 378-383, doi: 10.1149/1.2054735
- [4] B. Scharifker et G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, n° 7, 28, (1983), 879 - 889, doi: 10.1016/0013-4686(83)85163-9
- [5] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, et B. Scharifker, Electrochemical nucleation: Part I. General considerations, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 138, (1982), 225-239, doi: 10.1016/0022-0728(82)85080-8
- [6] L. Massot, P. Chamelot, P. Palau, et P. Taxil, Electrocrystallisation of tantalum in molten fluoride media, *Electrochim. Acta*, 50, (2005), 5408-5413, doi: 10.1016/j.electacta.2005.03.021
- [7] T. I. Quickenden et X. Jiang, The diffusion coefficient of copper sulphate in aqueous solution, *Electrochim. Acta*, 29, (1984), 693-700, doi: 10.1016/0013-4686(84)80002-X
- [8] D. Chen Legrand, C. Barus, et V. Garçon, Square Wave Voltammetry Measurements of Low Concentrations of Nitrate Using Au/AgNPs Electrode in Chloride Solutions, *Electroanalysis*, 29, (2017), 2882-2887, doi: 10.1002/elan.201700447
- [9] F. Calle-Vallejo, M. Huang, J. B. Henry, M. T. Koper, et A. S. Bandarenka, Theoretical design and experimental implementation of Ag/Au electrodes for the electrochemical reduction of nitrate, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, (2013), 3196-3202, doi: 10.1039/C2CP44620K

- [10] A.B. Laursen, A.S. Varela, F. Dionigi, H. Fanchiu, C. Miller, O.L. Trinhammer, J. Rossmeis, S. Dahl, Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot, *J. Chem. Educ.*, 89, (2012), 1595–1599, doi: 10.1021/ed200818t
- [11] S. Abed, M. Gibilaro, P. Chamelot, A. David, C. Barus et L. Massot, The optimization of bimetallic electrodes' sensitivity using copper nucleation on metallic substrates to detect nitrates in seawater, *J. Electroanal. Chem.*, 918, (2022), 116497, doi: 10.1016/j.jelechem.2022.116497
- [12] Thiago R.L.C. Pixao, J. L. Cardoso et M. Bertotti, Determination of nitrate in mineral water and sausage samples by using a renewable *in situ* copper modified electrode, *Talanta*, 71, (2007), 186-191, doi: 10.1016/j.talanta.2006.03.040
- [13] D. Reyter, D. bélanger et L. Roué, Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution, *Electrochim. Acta*, 53, (2008), 5977-5984, doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.048
- [14] S. E. Bae, K. L. Stewart et A. A. Gewirth, Nitrate Adsorption and Reduction on Cu (100) in Acidic Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, (2007), 10171-10180, doi: 10.1021/ja071330n
- [15] S. M. Shariar et T. Hinoue, Simultaneous Voltammetric Determination of Nitrate and Nitrite Ions Using a Copper Electrode Pretreated by Dissolution/Redeposition, *Anal. Sci.*, 26, (2010), 1173-1179, doi: 10.2116/analsci.26.1173

Chapitre IV

Dosage des nitrates dans les eaux naturelles

Sommaire

Introduction	106
I- Stabilité des électrodes	107
II- Matrice eau de mer	114
II.1 Électrodes bimétalliques	114
II.1.1 Étalonnage	114
II.1.2 Évaluation de la justesse des mesures.....	117
II.2 Cuivre modifié.....	119
II.2.1 Étalonnage	119
II.2.2 Évaluation de la justesse des mesures.....	120
II.3 Conclusions	122
III- Matrice eaux douces	122
III.1 Électrodes bimétalliques	123
III.1.1 Évaluation de la justesse de mesure.....	123
III.1.2 Analyse d'une eau de ville	125
III.2 Cuivre modifié.....	126
III.2.1 Évaluation de la justesse de mesure.....	126
III.2.2 Analyse d'une eau de ville	128
Conclusions	131
Références.....	134

Chapitre IV : Dosage des nitrates dans les eaux naturelles

Introduction

Le chapitre III a permis de concevoir des électrodes à base de cuivre avec une surface active la plus grande possible afin de détecter directement les nitrates dans les eaux naturelles sans prétraiter l'échantillon. Dans ce chapitre, les performances des deux types d'électrodes préparées selon les protocoles établis au chapitre III ont été évaluées en réalisant un dosage des nitrates dans des solutions étalons ou de concentrations inconnues d'eaux de mer et d'eaux douce.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la stabilité des électrodes. Parmi les deux matrices d'eau ciblées, l'eau douce présente des conditions relativement douces envers la corrosion des métaux, l'étude de la stabilité a donc été réalisée dans de l'eau de mer, reconnue plus corrosive en raison de la forte teneur en chlorures.

La détection des nitrates est réalisée par voltammétrie à vague carrée (SWV). Les résultats obtenus dans l'eau de mer et dans les eaux douces sont respectivement présentées en deuxième et troisième partie du chapitre.

I- Stabilité des électrodes

La stabilité de l'électrode en immersion dans un milieu naturel en fonction du temps est un critère important dans le développement d'un capteur et l'évaluation de ses performances, particulièrement si celui-ci est voué à être déployé sur de longues périodes de temps (> 1 mois). Les causes du vieillissement de l'électrode peuvent être multiples.

L'eau de mer est particulièrement corrosive pour les métaux [1 ; 2], du fait notamment des concentrations élevées en chlorures qui constituent, avec l'oxygène dissous, les principaux moteurs de la corrosion marine.

L'étude du vieillissement des électrodes bimétalliques (Cu/Au, Cu/Ag, Cu/Pt et Cu/INOX 316L) ainsi qu'une électrode de cuivre modifié selon le protocole établi au chapitre III a été réalisée en les immergeant dans une solution d'eau de mer artificielle de pH = 7 et salinité = 35 psu. Pour évaluer la stabilité des matériaux d'électrodes, des détections successives de nitrates à 1 mmol L^{-1} dans de l'eau de mer artificielle ont été réalisées par SWV. L'évolution des densités de courant différentiel des nitrates, exprimées en pourcentage par rapport au signal obtenu à t_0 , est présentée en fonction du temps d'immersion des électrodes bimétalliques ou de l'électrode en cuivre modifié respectivement aux Figures IV.1 et IV.2.

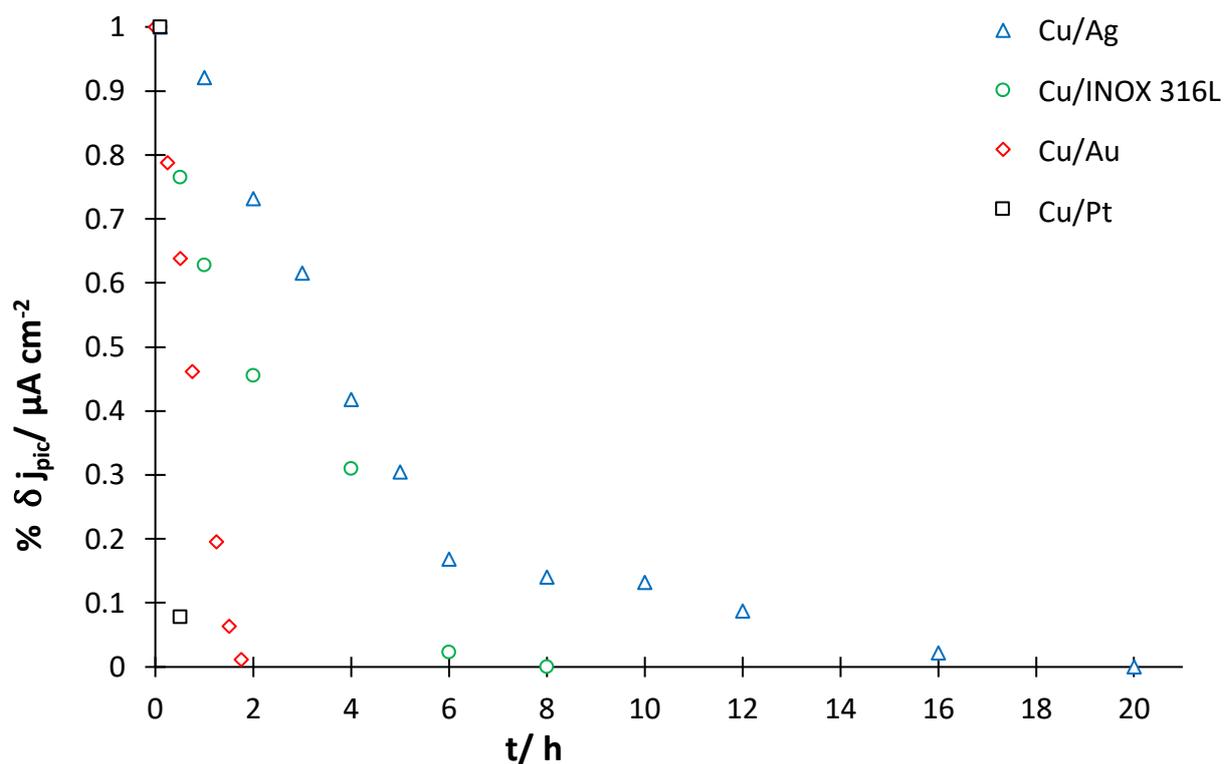


Figure IV.1 : Évolution des densités de courant différentiel du pic de réduction de 1 mmol L⁻¹ de nitrates dans l'eau de mer artificielle exprimées en pourcentage par rapport à la densité de courant différentiel du pic obtenue à t₀, en fonction du temps d'immersion

El. de travail : Cu/Au (◊), Cu/Ag (Δ), Cu/INOX 316L (○) et Cu/Pt (□) ; Auxiliaire : Pt ;
Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

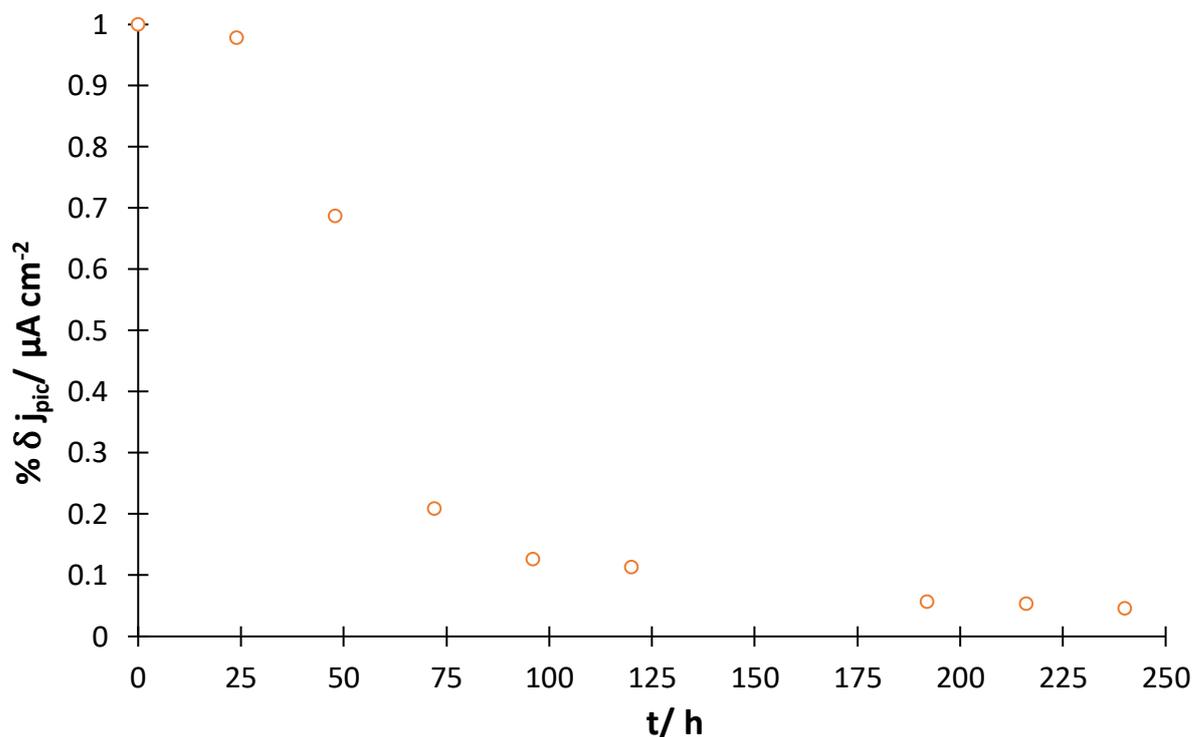


Figure IV.2 : Évolution des densités de courant différentiel du pic de réduction de 1 mmol L⁻¹ de nitrates dans l'eau de mer artificielle exprimées en pourcentage par rapport à la densité de courant différentiel du pic obtenue à t₀, en fonction du temps d'immersion

El. de travail : Cu modifié ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl

La Figure IV.1 met en évidence l'instabilité des électrodes bimétalliques au cours du temps d'immersion où une diminution rapide du signal par rapport au signal obtenu initialement à t₀ est observée jusqu'à ce que le signal ne soit plus observable après 30 minutes d'immersion pour l'électrode bimétallique Cu/Pt (noir), 2 heures pour Cu/Au (rouge), 8 heures pour Cu/INOX (Vert) et 20 heures pour Cu/Ag (bleu).

La Figure IV.2 montre que la stabilité de l'électrode de cuivre modifié où un signal est encore enregistré après 240 heures d'immersion est bien supérieure à celle des électrodes bimétalliques. Il est observé qu'après 24 heures d'immersion, l'électrode de cuivre modifié

donne un signal de densité de courant différentiel de 2% inférieur à celui obtenu à t_0 avant de diminuer fortement par la suite. Ce résultat est bien plus satisfaisant comparé au résultat obtenu avec le couple bimétallique Cu/Ag, (le plus stable des électrodes bimétalliques étudiées) où le signal est nul après seulement 20 heures d'immersion. La stabilité de cette électrode en cuivre modifié reste cependant insuffisante pour l'application visée.

La diminution du signal peut être attribuée à la dégradation du dépôt de cuivre et donc à la diminution de la surface active de l'électrode due à un problème mécanique lié à l'adhérence des particules de cuivre sur les substrats et/ou aux phénomènes de corrosion. En effet, un métal ou un alliage en contact avec un milieu aqueux, peut se trouver dans l'une des trois situations suivantes :

- en état d'immunité : le métal est dans un état thermodynamiquement stable. Les atomes du métal ne peuvent être impliqués dans une réaction d'oxydo-réduction,
- en état de passivité : un film passif, généralement constitué d'un composé isolant électrique, se forme à la surface du métal et empêche le transfert électronique, bloquant ainsi toute réaction électrochimique,
- en état de corrosion localisée (points de rouille, piqûres, chancres) ou généralisée (enrouillement général, dissolution anodique) : les atomes du métal quittent alors le réseau cristallin.

Le taux élevé de chlorures rencontré dans l'environnement marin rend le milieu d'autant plus agressif envers les métaux sensibles à la corrosion [3 ; 4]. De plus, dans le cas des

électrodes bimétalliques, où deux métaux présentant des caractéristiques électrochimiques différentes sont en contact dans le milieu concerné, un phénomène dit de couplage galvanique intervient. Il implique que le métal le moins noble (ici le cuivre) $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V vs ESH}$ (électrode standard à hydrogène) s'oxyde en premier lieu pour protéger le métal le plus noble (les substrats : $E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}} = 1,83 \text{ V vs ESH}$, $E^0_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} = 1,19 \text{ V vs ESH}$ et $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V vs ESH}$) en présence d'agents oxydants tels que l'oxygène dissous $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V vs ESH}$ les nitrates $E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 0,8 \text{ vs ESH}$, tous deux présents dans l'eau de mer [2].

En l'état, les électrodes ne sont pas adaptées pour les applications *in situ* visées et nécessitent d'être protégées contre cette corrosion. Une technique largement utilisée pour protéger les structures métalliques immergées en milieu marin de la corrosion est la protection cathodique [5]. Cette méthode consiste à polariser l'électrode cathodiquement, en imposant un faible courant empêchant ainsi l'oxydation de celle-ci.

Un courant négatif de faible intensité équivalent à $-10 \mu\text{A}$ a été appliqué aux électrodes bimétalliques ainsi qu'à l'électrode en cuivre modifié immergées dans de l'eau de mer artificielle agitée à 1000 tours par minute pour simuler la circulation du milieu marin réel.

Les Figures IV.3 et IV.4 comparent l'effet de la protection cathodique (PC) sur les densités de courant différentiel des pics de réduction des NO_3^- (1 mmol L^{-1}) obtenues par SWV, exprimées en pourcentage par rapport au signal obtenu à t_0 , en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

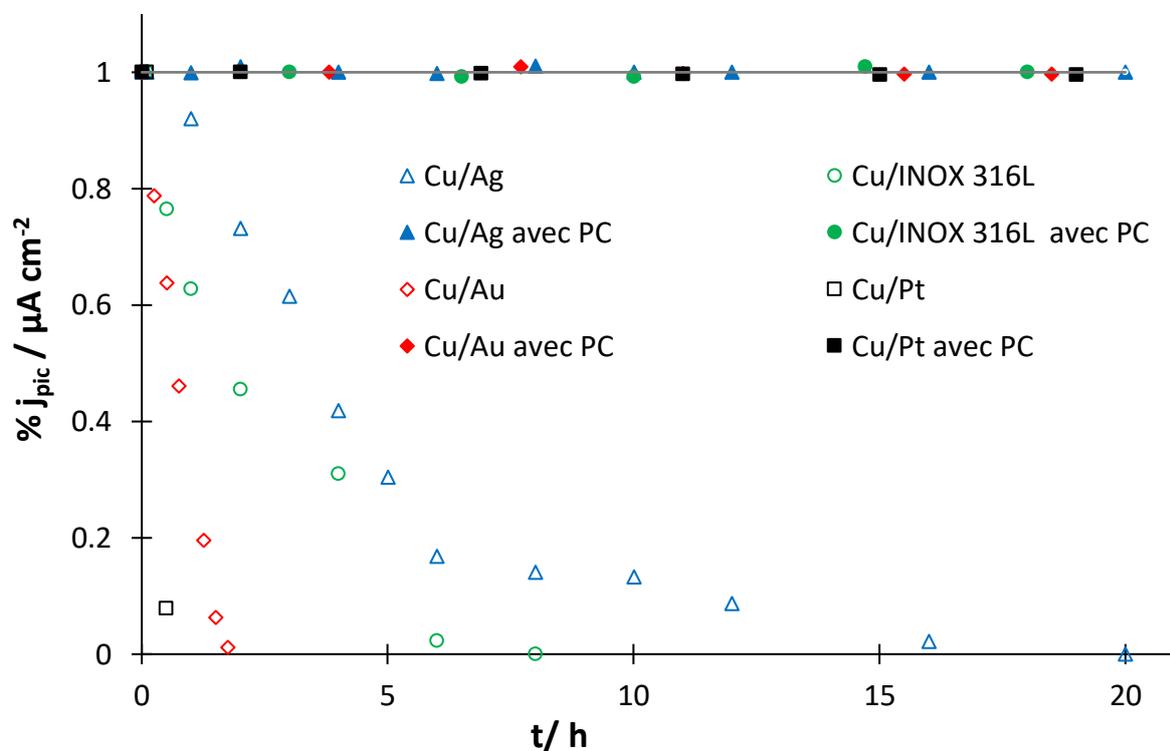


Figure IV.3 : Comparaison des densités de courants différentiel du pic de réduction de 1 mmol L⁻¹ de nitrates dans l'eau de mer artificielle avec et sans protection cathodique (PC) exprimées en pourcentage par rapport aux signaux obtenus à t₀

El. de travail : sur Cu/Au, Cu/Ag, Cu/INOX 316L et Cu/Pt ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

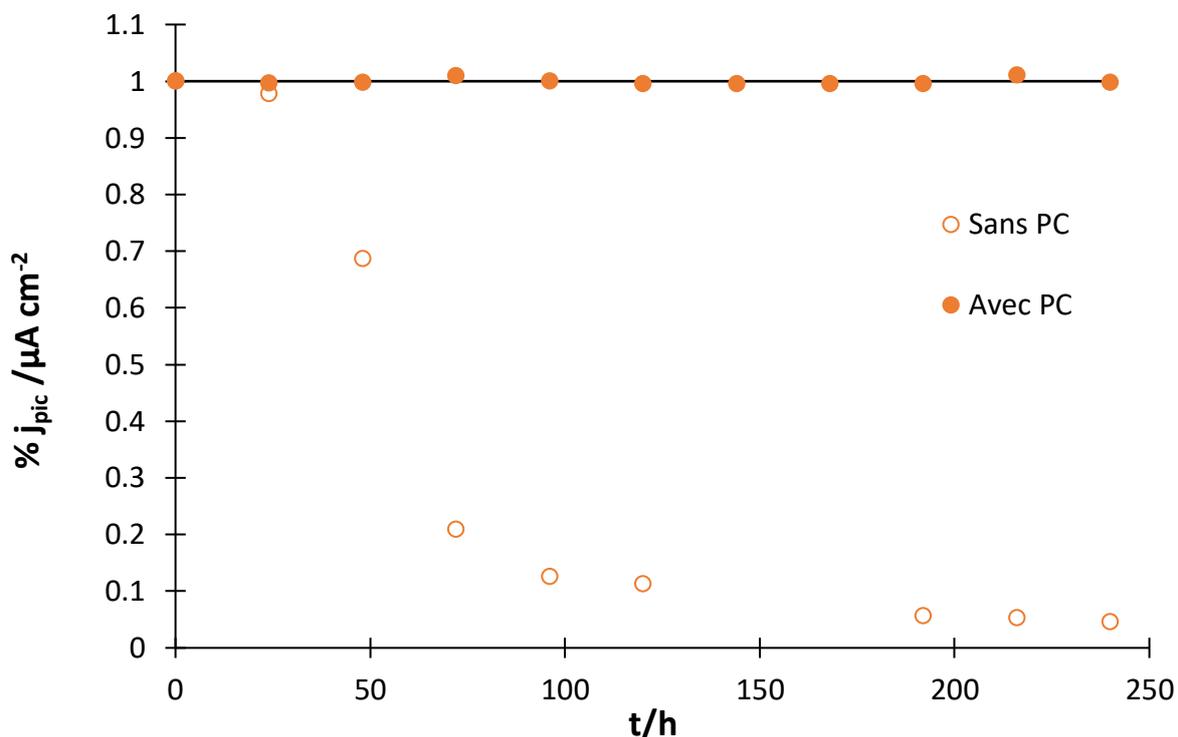


Figure IV.4 : Comparaison des densités de courant différentiel du pic de réduction de 1 mmol L⁻¹ de nitrates dans l'eau de mer artificielle avec (●) et sans (○) protection cathodique (PC) exprimées en pourcentage par rapport à la densité de courant différentiel obtenue à t₀

El. de travail : Cu modifié ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl

Les résultats présentés aux Figures IV.3 et IV.4 prouvent l'efficacité de la protection cathodique pour les électrodes bimétalliques et en cuivre modifié sur les temps d'immersions testés, soit une durée de 120 heures pour les électrodes bimétalliques et 240 heures pour l'électrode en cuivre modifié. Ces résultats permettent de conclure qu'une protection cathodique par courant imposé à -10 μA est très efficace pour protéger les électrodes contre la corrosion, permettant d'envisager leur utilisation prolongée *in situ* dans l'eau de mer.

II- Matrice eau de mer

Après avoir étudié la stabilité des électrodes, l'efficacité du dosage des nitrates à de faibles concentrations dans l'eau de mer artificielle a été évaluée par SWV pour les deux types d'électrodes étudiées, dans un domaine de concentrations usuellement rencontrées dans le milieu marin.

II.1 Électrodes bimétalliques

II.1.1 Étalonnage

Les droites d'étalonnage correspondant aux densités de courant différentiel du pic de réduction des nitrates, mesurées sur les voltammogrammes à vague carrée, en fonction de la concentration en nitrates comprise entre 0,5 et 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ obtenues sur les quatre électrodes bimétalliques sont présentées sur la Figure IV.5.

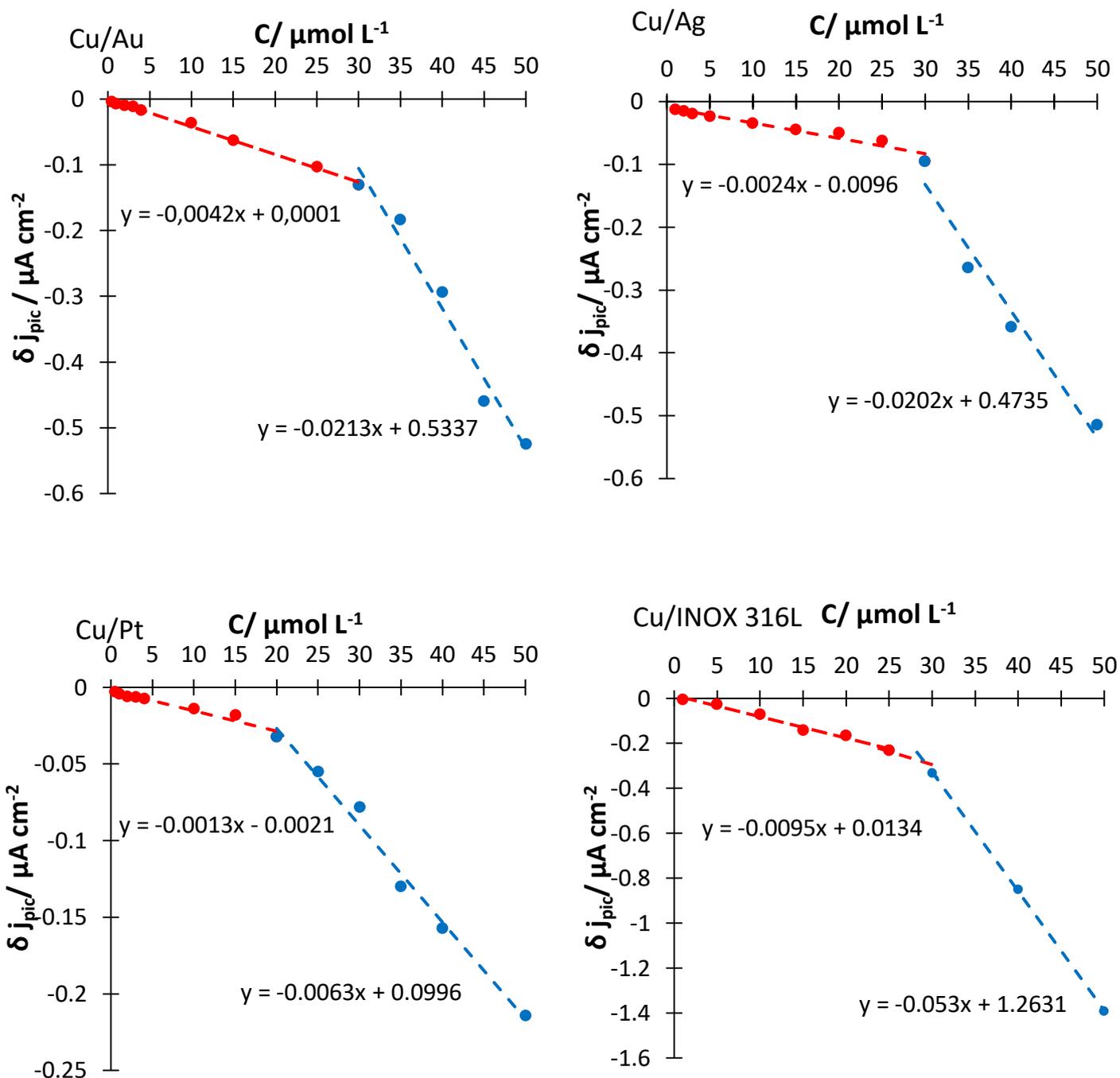


Figure IV.5 : droites d'étalonnage sur Cu/Au (a), Cu/Ag (b), Cu/Pt (c) et Cu/INOX 316L (d) pour des concentrations en NO_3^- comprises entre 0,5 et 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ dans l'eau de mer artificielle

El. de travail : électrodes bimétalliques ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

Ces résultats conduisent aux observations suivantes :

- Les droites d'étalonnage montrent une bonne sensibilité pour les électrodes bimétalliques vis-à-vis de la détection des nitrates avec des limites de quantification (LOQ) (la plus petite valeur quantifiée : premier point appartenant à la droite d'étalonnage) satisfaisantes égales à $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ pour l'ensemble des substrats.

Bien que la sensibilité ne soit pas encore aussi élevée que celle de la colorimétrie (LOD = 25 nmol L^{-1}), ces valeurs sont très prometteuses car comparables aux performances des capteurs optiques UV disponibles sur le marché ayant une LOQ de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ après correction [6 - 9].

- Les droites d'étalonnage présentées sur la Figure IV.5 montrent deux comportements linéaires avec une rupture de pente pour la gamme de concentrations testée.

Ce comportement a également été observé dans la littérature pour la détection des silicates et des phosphates par électrochimie [10 ; 11] ou colorimétrie [12 - 13].

Cette rupture de pente peut s'expliquer par un changement du mécanisme de réduction des nitrates, connu pour sa complexité ; peu d'auteurs s'entendent sur le nombre d'électrons échangés et le produit final formé (NO_2^- , N_2 , $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$). La réduction des nitrates ferait également intervenir de nombreux intermédiaires (HNO_2 , NO , N_2O , NH_2OH) [14 - 19]. Son mécanisme dépendrait de différents paramètres tels que la concentration en nitrates dans la solution, le pH, l'adsorption de nitrates à la surface ou encore matériau

de l'électrode [20- 25]. Dans tous les cas, suivant la densité de courant différentiel de pic mesurée par le capteur, l'équation de la droite d'étalonnage appropriée sera utilisée afin de déterminer la concentration en nitrates *in situ* correspondante.

II.1.2 Évaluation de la justesse des mesures

Afin d'évaluer la justesse des mesures, des échantillons d'eau de mer naturelle, stabilisée et de concentrations connues en nitrates (CRM) (*Certified Reference Material*) fournis par KANSO®, dont les compositions des CRM étudiés sont présentées dans le chapitre II, ont été analysés.

Le choix a été fait d'utiliser l'électrode Cu/Ag en raison de sa bien plus grande stabilité comparée aux autres électrodes bimétalliques dont les résultats sont présentés en début du chapitre.

Les densités de courant différentiel du pic de réduction des nitrates, obtenues sur une électrode Cu/Ag, ont été mesurées. Les concentrations expérimentales déterminées à partir de la droite d'étalonnage correspondante présentée à la Figure IV.5 sont comparées aux concentrations de référence données par le fournisseur KANSO®.

Les concentrations de référence ($C_{\text{réf}}$), les concentrations expérimentales (C_{exp}) aussi que les écarts absolus et les justesses des mesures obtenues sont indiquées dans le Tableau IV.1.

L'écart et la justesse sont calculés selon les équations IV.1 et IV.2 :

$$\text{Ecart absolu} = C_{\text{exp}} - C_{\text{réf}} \quad (\text{IV. 1})$$

$$\text{Justesse} = \frac{\text{Ecart absolu}}{C_{\text{réf}}} \times 100 \quad (\text{IV. 2})$$

Lot CRM	C _{réf} (μmol L ⁻¹)	C _{exp} (μmol L ⁻¹)	Écart absolu (μmol L ⁻¹)	Justesse (%)
Lot. CL	5,6	6,5	+ 0,9	16
Lot. CP	25,4	27,8	+ 2,4	9
Lot. CM	34,0	35,1	+ 1,1	3
Lot. CN	44,7	47,2	+ 2,5	5

Tableau IV.1 : comparaison des concentrations de références et expérimentales en nitrates contenus dans les CRM analysées

Les justesses des mesures sont relativement satisfaisantes, inférieures à 10% sauf pour le lot. CL, contenant la plus faible concentration en nitrates testée, validant la méthode d'analyse proposée. Une étude de répétabilité approfondie sur différentes électrodes doit être réalisée pour améliorer la fiabilité des mesures, surtout aux plus basses concentrations.

II.2 Cuivre modifié

Les mêmes études ont été réalisées avec une électrode de cuivre modifié.

II.2.1 Étalonnage

La Figure IV.6 montre la droite d'étalonnage, correspondant aux densités de courant différentiel du pic de réduction des nitrates en fonction de la concentration en nitrates dans l'eau de mer artificielle obtenue avec une électrode de cuivre modifié.

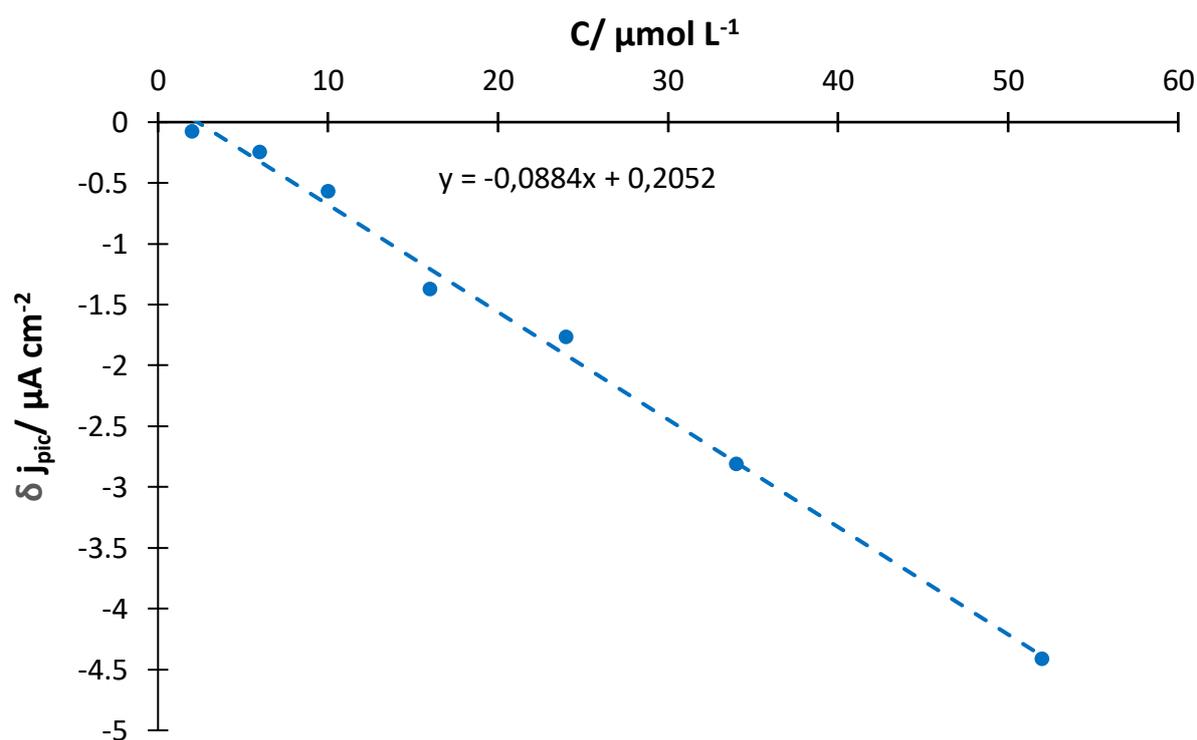


Figure IV.6 : droite d'étalonnage sur cuivre modifié pour des concentrations en NO_3^- comprises entre 2 et $52 \mu\text{mol L}^{-1}$ dans de l'eau de mer artificielle

El. de travail : Cu modifié ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

Cette figure montre un domaine de linéarité pour des concentrations en nitrates comprises entre 2 et 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Contrairement aux résultats obtenus avec les électrodes bimétalliques, aucune rupture de pente n'est observée sur la droite d'étalonnage de la Figure IV.6 pour l'électrode en cuivre modifié. Cela signifie que le comportement des nitrates reste inchangé dans cette gamme de concentration étudiée. Il peut être conclu que la nature de l'électrode joue un rôle important dans le mécanisme d'électroréduction des nitrates qu'il conviendra d'étudier par la suite.

De plus, la sensibilité de cette électrode est plus faible que l'électrode Cu/Ag avec une LOQ toujours acceptable de 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

II.2.2 Évaluation de la justesse des mesures

Comme précédemment, trois échantillons d'eau de mer certifiée (CRM) ont été analysés pour évaluer la justesse des mesures. La densité de courant différentiel du pic de réduction des nitrates a été mesurée par SWV et la concentration déterminée à partir de la droite d'étalonnage de la Figure IV.6. Les concentrations de référence ainsi que les concentrations expérimentales et les écarts calculés à partir des équations IV.1 et IV.2 sont indiqués dans le Tableau IV.2.

Lot CRM	C _{réel} (μmol L ⁻¹)	C _{exp} (μmol L ⁻¹)	Écart absolu (μmol L ⁻¹)	Justesse (%)
Lot. CP	25,4	30,7	+ 5,3	16
Lot. CM	34,0	23,4	-10,6	32
Lot. CN	44,7	43,2	-1,5	3

Tableau IV.2 : comparaison des concentrations de références et expérimentales en nitrates contenus dans les CRM analysées

Les écarts obtenus par rapport aux valeurs de références sont supérieurs à ceux obtenus avec les électrodes bimétalliques. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'imprécision de la surface immergée du fil de cuivre de 1 mm de diamètre. En effet, la surface de l'électrode varie si certains paramètres ne sont pas rigoureusement identiques tels que la verticalité, la profondeur immergée et la mouillabilité (présence d'un ménisque qui modifie la surface plongée). Pour pallier ces problèmes, l'utilisation d'une gaine thermo-rétractable isolante qui adhère à la surface de l'électrode permettrait de contrôler la surface de l'électrode et donc la reproductibilité de la surface et des résultats, permettant d'améliorer la justesse des mesures.

Un changement de géométrie (l'utilisation d'un disque plan) pourrait également être une solution qu'il faudra vérifier.

II.3 Conclusions

Les deux matériaux d'électrodes (bimétalliques/cuivre modifié) ont montré une réponse linéaire avec la concentration en nitrates dans la gamme de concentration attendue, permettant le dosage des nitrates dans l'eau de mer artificielle avec des précisions et justesses compatibles avec l'application visée mais perfectibles. L'électrode bimétallique Cu/Ag ayant montré de meilleures performances en termes de sensibilité ($LOQ = 0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) et de justesse des mesures ($< 10\%$) est un matériau de choix pour cette matrice eau de mer comparée à l'électrode en cuivre modifié.

III- Matrice eaux douces

Cette dernière partie a pour but de doser les nitrates avec ces mêmes électrodes dans de l'eau douce, moins conductrice que l'eau de mer, sans prétraitement de l'échantillon. Le choix a été fait d'étudier des eaux potables (eaux minérales, eaux de ville) dont la concentration en nitrates est très inférieure à la limite de potabilité de $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ afin de se placer dans les conditions les plus défavorables (faible conductivité, faible concentration) pour évaluer les performances des matériaux d'électrodes.

III.1 Électrodes bimétalliques

Comme précédemment, l'électrode bimétallique Cu/Ag, ayant montré une plus grande sensibilité comparée aux autres couples bimétalliques étudiés dans ce travail, a été choisie pour cette étude.

III.1.1 Évaluation de la justesse de mesure

L'eau minérale « Mont Roucous® » de faible conductivité $\chi = 55,3 \mu\text{S cm}^{-1}$ et de $\text{pH} = 7$ contenant $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de nitrates a été analysée avec l'électrode bimétallique Cu/Ag afin d'évaluer la justesse des mesures.

La méthode des ajouts dosés a été utilisée pour déterminer expérimentalement la valeur de la concentration en nitrates. Les densités de courant différentiel du pic de réduction des nitrates issues des voltammogrammes à vague carrée obtenus sur l'électrode Cu/Ag dans l'eau Mont Roucous® sont tracées en fonction de la concentration en nitrates ajoutée dans le milieu. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure IV.7.

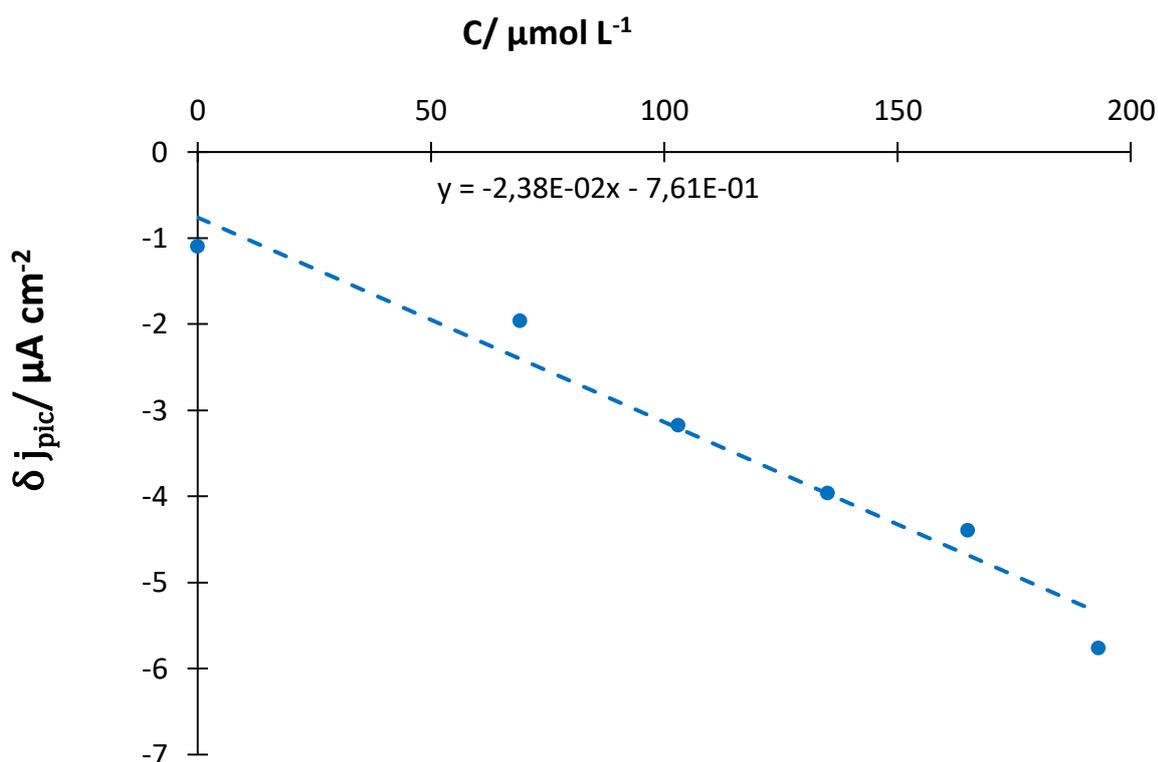


Figure IV.7 : relation linéaire donnant la densité de courant différentiel du pic de réduction des nitrates en fonction de la concentration en nitrates ajoutée dans l'eau minérale Mont Roucous[®]

El. de travail : Cu/Ag ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

La concentration de l'eau Mont Roucous[®], déterminée à partir de l'équation de la relation linéaire, est de $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ identique à la valeur de référence attendue.

Malgré la très faible conductivité du milieu, la justesse des mesures obtenue avec l'électrode bimétallique Cu/Ag est excellente, permettant de valider la méthode des ajouts dosés employée pour la détermination de la concentration en nitrates. Elle servira par conséquent à déterminer des concentrations inconnues en nitrates dans l'eau potable.

III.1.2 Analyse d'une eau de ville

La méthodologie décrite précédemment a été appliquée à la détermination de la concentration en nitrates dans l'eau de la ville de Toulouse de pH = 7,76 et de conductivité $\chi = 290 \mu\text{S cm}^{-1}$. La Figure IV.8 montre la relation linéaire entre les densités de courant différentiel du pic de réduction des nitrates sur Cu/Ag obtenues dans l'eau de ville en fonction de la concentration en nitrates ajoutée $\delta j_{\text{pic}} = f([\text{NO}_3^-])$.

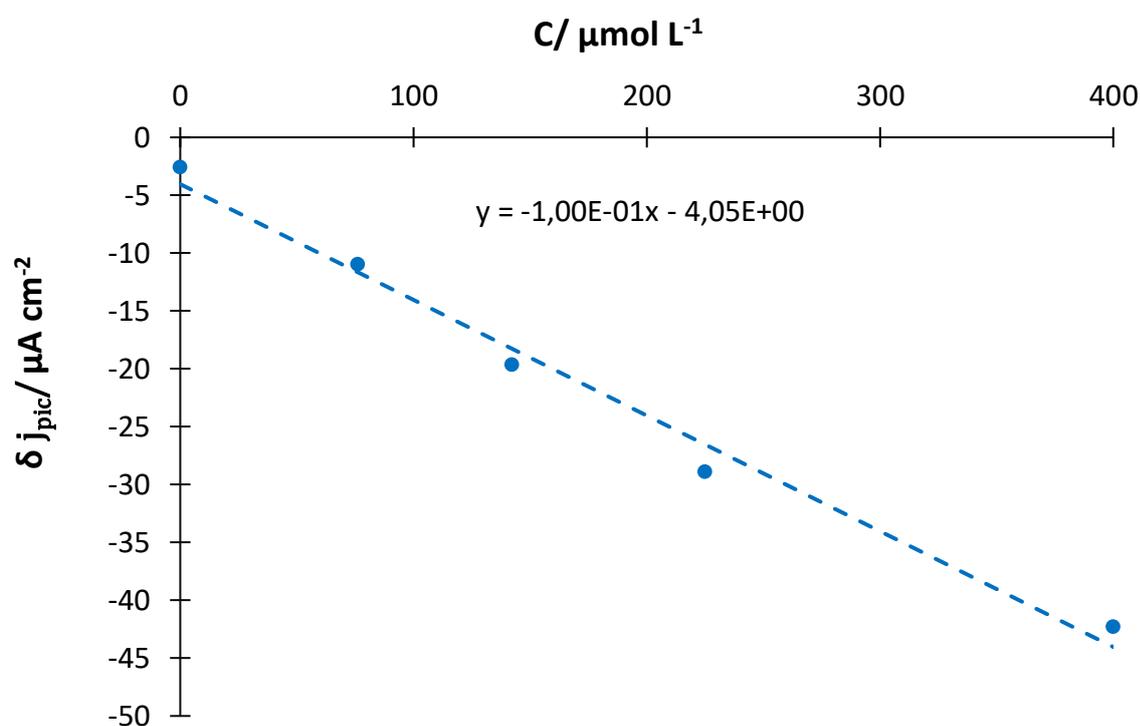


Figure IV.8 : relation linéaire donnant δj_{pic} en fonction de la concentration en nitrates ajoutée dans l'eau de la ville de Toulouse

El. de travail : Cu/Ag ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

La concentration en nitrates dans l'échantillon analysé a été déterminée à $40,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. Une analyse conjointe de la même eau réalisée par chromatographie ionique a donné une concentration identique aux incertitudes près de $46 \mu\text{mol L}^{-1}$. La concentration en nitrates dans l'eau de la ville de Toulouse est bien inférieure au seuil de potabilité de $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ et ce résultat est compatible avec les valeurs moyennées de la concentration en nitrates dans l'eau de la ville de Toulouse sur l'année 2021 déterminées par Toulouse Métropole et la Communauté d'agglomération du Sud-Est Toulousain (Sicoval) à respectivement 66 et $64 \mu\text{mol L}^{-1}$ [26 ; 27].

III.2 Cuivre modifié

III.2.1 Évaluation de la justesse de mesure

Comme précédemment, l'évaluation de la justesse des mesures obtenue avec l'électrode en cuivre modifié a été effectuée en détectant les nitrates dans l'eau minérale « L'eau neuve® » de concentration en nitrates connue égale à $48 \mu\text{mol L}^{-1}$ ayant un pH similaire à l'eau minérale « Mont Roucous® » et une conductivité plus élevée que celle-ci ($252 \mu\text{S cm}^{-1}$). La Figure IV.9 présente la relation linéaire $\delta_{j_{\text{pic}}} = f([\text{NO}_3^-])$ obtenue pour des concentrations en nitrates ajoutées comprises entre 0 et $55 \mu\text{mol L}^{-1}$.

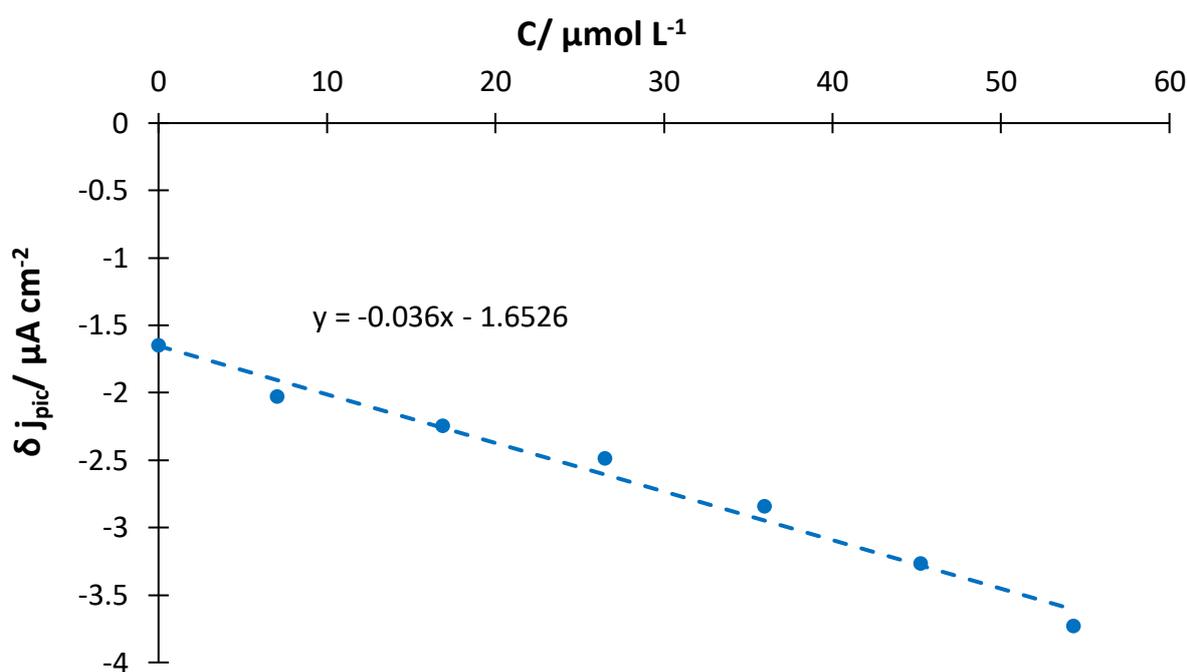


Figure IV.9 : relation linéaire donnant δj_{pic} en fonction de la concentration en nitrates ajoutée dans l'eau minérale : L'eau neuve®

El. de travail : Cu modifié ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

L'équation de la relation linéaire $\delta j_{pic} = f([\text{NO}_3^-])$ de la Figure IV.9 a permis de déterminer la concentration de l'eau neuve à $46 \mu \text{mol L}^{-1}$, très proche de la valeur fournie par le producteur ($48 \mu \text{mol L}^{-1}$) avec seulement 4 % d'écart. Dans ce cas également, l'électrode donne une très bonne précision de mesure et la méthodologie de détermination de la concentration en nitrates par ajouts dosés avec l'électrode de cuivre modifié est efficace et servira à déterminer la concentration en nitrates dans une eau potable de concentration inconnue.

III.2.2 Analyse d'une eau de ville

La Figure IV.10 présente une relation linéaire $\delta j_{pic} = f([NO_3^-])$ obtenue par la méthode des ajouts dosés dans l'eau de la ville de Toulouse dont les caractéristiques sont : pH = 7,76, $\chi = 290 \mu\text{s cm}^{-1}$ et une concentration en nitrates inconnue.

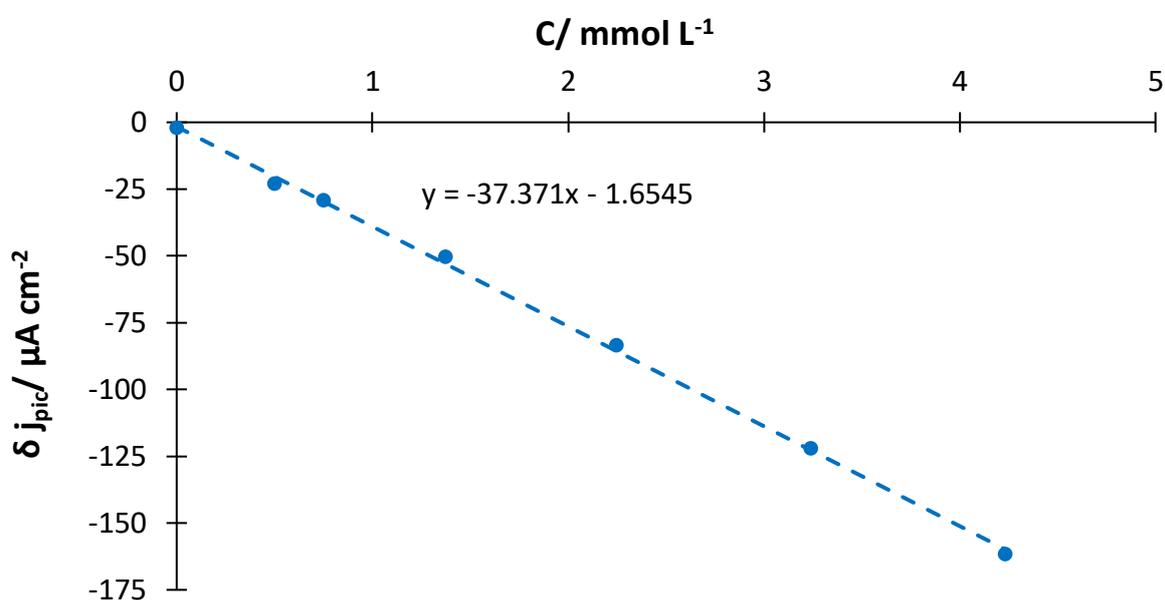


Figure IV.10 : relation linéaire donnant δj_{pic} en fonction de la concentration en nitrates ajoutée dans l'eau de la ville de Toulouse

El. de travail : Cu modifié ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

L'équation de la relation linéaire $\delta j_{pic} = f([NO_3^-])$ a permis de déterminer la concentration dans l'eau de ville de $44 \mu\text{mol L}^{-1}$, valeur confirmée par une analyse par chromatographie ionique ($46 \mu\text{mol L}^{-1}$). Cette figure montre également une linéarité sur une gamme de concentration en nitrates étendue jusqu'à $4,2 \text{ mmol L}^{-1}$, mettant en évidence la capacité

de détecter et doser les nitrates sur une large gamme de concentration bien au-delà de la limite de potabilité.

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures, une analyse de l'eau de la ville de Toulouse a été effectuée deux fois en utilisant deux électrodes de cuivre modifiées différentes, préparées conformément au protocole défini dans le chapitre III. La Figure IV.11 montre deux relations linéaires $\delta j_{pic} = f([NO_3^-])$ réalisées pour des concentrations en nitrates comprises entre C_0 et $56 \mu\text{mol L}^{-1}$ par la méthode des ajouts dosés. Les échantillons d'eau ont été prélevés et analysés le même jour (jour différent de l'échantillon analysé à la Figure IV.10).

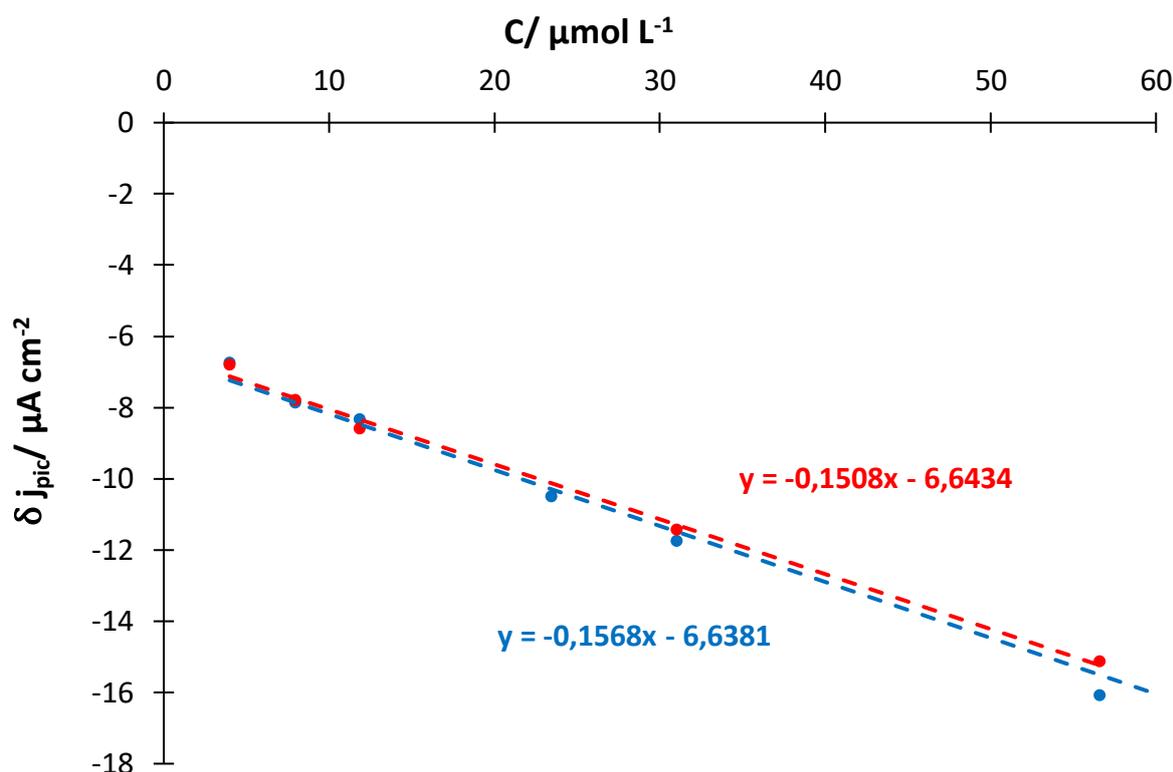


Figure IV.11 : relation linéaire donnant δj_{pic} en fonction de la concentration en nitrates ajoutée dans l'eau de la ville de Toulouse

El. de travail : Cu modifié ; Auxiliaire : Pt ; Référence : Ag/AgCl/KCl (3M)

Les deux droites de la figures IV.4 pour les deux électrodes testées ont une équation quasiment égale l'une et l'autre. Des concentrations en nitrates de $42,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ et $42,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ont été respectivement obtenues. Ces valeurs sont cohérentes avec la valeur obtenue précédemment à la Figure IV.10.

Ce résultat confirme la bonne reproductibilité des mesures réalisées sur deux électrodes en cuivre modifié et l'efficacité de ce type d'électrode pour détecter les nitrates dans les eaux douces, peu conductrices.

Conclusions

Les électrodes à base de cuivre déposé sur des substrats métalliques ou sous forme massive avec une surface modifiée présentent une stabilité de faible durée dans l'eau de mer par rapport à l'application visée : leur intégration dans un capteur *in situ* déployé en milieu naturel pour de longues durées. Une perte de signal significative est observée après 2 heures d'immersion pour les électrodes bimétalliques et 50 heures pour l'électrode en cuivre modifié. Cette perte de signal résulte de la corrosion des électrodes particulièrement accélérée dans le cas des électrodes bimétalliques du fait du couplage galvanique. Une protection cathodique, aisée à mettre en œuvre, doit être appliquée en imposant une intensité de $-10 \mu\text{A}$ et s'est montrée efficace pendant au moins 120 heures sur les électrodes bimétalliques et 240 heures sur l'électrode de cuivre modifié.

Sur la base des résultats obtenus dans ce chapitre, les deux types d'électrodes sont utilisables et efficaces dans les différentes eaux naturelles. Toutefois, en raison de la nécessité d'une plus grande sensibilité dans l'eau de mer, pour détecter des plus faibles concentrations en nitrates, les électrodes bimétalliques sont mieux adaptées à cette matrice en raison d'une LOQ de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ et une précision des mesures meilleures en comparaison avec les performances de l'électrode en cuivre modifié ($\text{LOQ} = 2 \mu\text{mol L}^{-1}$). Ces valeurs sont très prometteuses pour le développement du capteur NESS comparées aux performances des capteurs optiques-UV (SUNA) dont la LOQ est de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ après correction.

D'un point de vue économique, l'or et le platine ne sont pas les substrats les plus attrayants, l'argent et l'INOX 316L seront préférables.

Dans l'eau douce, les exigences de sensibilité étant moins élevées, les deux types d'électrodes (bimétalliques ou cuivre modifié) conviennent pour une application dans cette matrice. Ces deux types d'électrodes ont été testées pour détecter les nitrates dans différentes matrices d'eau douce ayant une conductivité bien inférieure à celle de l'eau de mer. L'analyse des eaux minérales de concentrations en nitrates connues a permis de vérifier la justesse des mesures sur les deux types d'électrodes et donc de valider la méthodologie des ajouts dosés, employée pour la détermination des concentrations en nitrates. La même méthodologie a donc été utilisée avec succès pour déterminer des concentrations en nitrates inconnues dans l'eau de ville de Toulouse, valeurs qui ont été validées par inter-comparaison avec des mesures en chromatographie ionique.

Cette méthode a permis de vérifier l'extrapolation de la relation linéaire $\delta j_{pic} = f([\text{NO}_3^-])$ obtenue sur l'électrode bimétallique Cu/Ag et l'électrode en cuivre modifié dans l'eau de ville ayant un pH de 7,76 et une conductivité de $290 \mu\text{S cm}^{-1}$.

De plus, une linéarité a été obtenue jusqu'à une concentration en nitrates de 4 mmol L^{-1} , soit 5 fois supérieure à la limite de potabilité de $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ et 80 fois supérieure à la valeur maximale testée dans l'eau de mer. Cette linéarité confirme que les électrodes conçues permettent de suivre et doser les nitrates dans un domaine de concentrations étendu de $0,5$ à $4000 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Chapitre IV : Dosage des nitrates dans les eaux naturelles

Les performances des électrodes présentées dans ce chapitre répondent aux exigences en termes de sélectivité, sensibilité et stabilité, définies dans le cadre du projet NESS. Leur intégration dans un capteur électrochimique sera la prochaine étape du projet.

Références

- [1] J. Legrand, Études de matériaux susceptibles de résister à la corrosion par l'eau de mer, *la houille blanche*, 59, (1973), 263-269
- [2] J. Creus, R. Sabot, et P. Refait, Corrosion et protection des métaux en milieu marin, *techniques de l'ingénieur*, (2013)
- [3] X. Hou, L. Gao, Z. Cui, et J. Yin, Corrosion and Protection of Metal in the Seawater Desalination, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 108, (2018), 22037-22041.
- [4] B. Baroux et D. Gorse, Physique des films passifs, *les éditions de physiques*, 147, (1994), 91-184, doi: 10.1051/978-2-7598-0238-8.c008
- [5] O. Gil, P. Refait, J.-B. Memet, et L. Seguy, Etude des dépôts calcomagnésiens formés sur acier lors de la protection cathodique : dépôts naturels et dépôts préparés en laboratoire, *J. Eur. D'hydrologie*, 31, (2000), 167-182, doi: 10.1051/water/20003102167
- [6] A. D. Beaton, J. L. Wadham, J. Hawkings, E. A. Bagshaw, G. Lamarche-Gagnon, M. C. Mowlem, et M. Tranter, High-Resolution *in Situ* Measurement of Nitrate in Runoff from the Greenland Ice Sheet, *Environ. Sci. Technol.*, 51, (2017), 12518-12527, doi: 10.1021/acs.est.7b03121
- [7] A. Daniel, A. Laes-Huon, C. Barus, A. D. Beaton, D. Blandfort, N. Guiges, M. Knockaert, D. Munaron, I. Salter, E. Malcolm, S. Woodward, N. Greenwood, et E. P. Achterberg, Toward a Harmonization for Using *in situ* Nutrient Sensors in the Marine Environment, *Front. Mar. Sci.*, 6, (2020), 773-795, doi: 10.3389/fmars.2019.00773
- [8] B. A. Pellerin, B. A. Bergamaschi, B. D. Downing, J. F. Saraceno, J. D. Garrett, et L. D. Olsen, Optical techniques for the determination of nitrate in environmental waters: Guidelines for instrument selection, operation, deployment, maintenance, quality assurance, and data reporting, *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, Reston, VA, USA, 37, (2013), 1-5, doi: 10.3133/tm1D5
- [9] <https://www.ott.com/fr-fr/produits/la-qualite-de-leau-71/sea-bird-scientific-suna-optical-nitrate-sensor-1737/productAction/outputAsPdf/>

- [10] D. Chen Legrand, S. Mas, B. Jugeau, A. David, et C. Barus, Silicate marine electrochemical sensor, *Sens. Actuators B Chem.*, 335, (2021), 129705, doi: 10.1016/j.snb.2021.129705
- [11] C. Barus, I. Romanytsia, N. Striebig, et V. Garçon, Toward an *in situ* phosphate sensor in seawater using Square Wave Voltammetry, *Talanta*, 160, (2016), 417-424, doi: 10.1016/j.talanta.2016.07.057
- [12] X. Cao, S. W. Zhang, D. Z. Chu, N. Wu, H. K. Ma, et Y. Liu, A design of spectrophotometric microfluidic chip sensor for analyzing silicate in seawater, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, 82, (2017), 012080, doi: 10.1088/1755-1315/82/1/012080
- [13] R. A. Chalmers et A. G. Sinclair, Analytical applications of β -heteropoly acids: Part I. Determination of arsenic, germanium and silicon, *Anal. Chim. Acta*, 33, (1965), 384-390, doi: 10.1016/S0003-2670(01)84908-4
- [14] F. M. Cuius, A. Ispas, A. Bund, et P. Ilea, Square wave voltammetric detection of electroactive products resulting from electrochemical nitrate reduction in alkaline media, *J. Electroanal. Chem.*, 675, (2012), 32-40, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.04.015
- [15] B. Ambrosioni, A. Barthelemy, D. Bejan, et N. J. Bunce, Electrochemical reduction of aqueous nitrate ion at tin cathodes, *Can. J. Chem.*, 92, (2014), 228-233, doi: 10.1139/cjc-2013-0406
- [16] A. C. A. de Vooy, R. A. van Santen, et J. A. R. van Veen, Electrocatalytic reduction of NO_3^- on palladium/copper electrodes », *J. Mol. Catal. Chem.*, 154, (2000), 203-215, doi: 10.1016/S1381-1169(99)00375-1
- [17] N. Aouina, H. Cachet, C. Debiemme-chouvy, et T. T. M. Tran, Insight into the electroreduction of nitrate ions at a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance, *Electrochim. Acta*, 55, (2010), 7341-7345, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.032>
- [18] G. E. Dima, G. L. Beltramo, et M. T. M. Koper, Nitrate reduction on single-crystal platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, 50, (2005), 4318-4326, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.093

- [19] Y. Wang, C. Wang, M. Li, Y. Yu, et B. Zhang, Nitrate electroreduction: mechanism insight, *in situ* characterization, performance evaluation, and challenges, *Chem. Soc. Rev.*, 50, (2021), 6720-6733, doi: 10.1039/D1CS00116G
- [20] T. Öznülüer, B. Özdurak, et H. Öztürk Doğan, Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media, *J. Electroanal. Chem.*, 699, (2013), 1-5, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.04.001
- [21] S. E. Bae, K. L. Stewart et A. A. Gewirth, Nitrate Adsorption and Reduction on Cu (100) in Acidic Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, (2007), 10171-10180, doi: 10.1021/ja071330n
- [22] K. S. Rajmohan et R. Chetty, Nitrate Reduction at Electrodeposited Copper on Copper Cathode, *ECS Trans.*, 1, (2014), 59, 397-408, doi: 10.1149/05901.0397ecst
- [23] F. Calle-Vallejo, M. Huang, J. B. Henry, M. T. M. Koper, et A. S. Bandarenka, Theoretical design and experimental implementation of Ag/Au electrodes for the electrochemical reduction of nitrate, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, (2013), 3196-3202, doi: 10.1039/C2CP44620K
- [24] V. Rosca, M. Duca, M. T. Groot et M. T. Koper, Nitrogen Cycle Electrocatalysis, *Chem. Rev.*, 109, (2009), 2209-2244, doi: 10.1021/cr8003696
- [25] A. Gutés, C. Carraro, et R. Maboudian, Nitrate amperometric sensor in neutral pH based on Pd nanoparticles on epoxy-copper electrodes, *Electrochim. Acta*, (2013), 103, p. 38-43, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.199
- [26] <https://www.sicoval.fr/app/uploads/2022/03/analyse-eau-psse.pdf>
- [27] https://www.eaudetoulousemetropole.fr/sites/g/files/dvc2771/files/document/2022/03/2022_ARS_6_Toulouse.pdf

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

L'objectif de cette thèse était de mettre au point un nouveau matériau d'électrode, sélectif, stable dans le temps et suffisamment sensible pour détecter les nitrates :

- dans l'eau de mer, un milieu corrosif envers les métaux, à des concentrations comprises entre quelques nanomolaires et $50 \mu\text{mol L}^{-1}$,
- dans l'eau douce, dans un milieu de faible conductivité, où la limite de potabilité est de $800 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Le cuivre a été choisi en tant que matériau d'électrode en raison de ses propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction des nitrates. Cependant, sous forme massif, il n'est pas assez sensible pour une analyse directe en raison d'une surface active trop faible. La stratégie mise en place a donc consisté à élaborer des électrodes à base de cuivre présentant une surface active plus importante. Pour cela, deux voies ont été testées :

- i. réaliser un dépôt de cuivre sur un substrat métallique dans des conditions conduisant à une électrode bimétallique,
- ii. augmenter la rugosité de surface du cuivre massif par électrolyse.

Pour la première voie, une étude de nucléation du cuivre sur les substrats métalliques, réalisée par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie, a mis en évidence une nucléation progressive du cuivre sur l'ensemble des substrats étudiés. Les nucléi formés ont une taille hétérogène et sont distribués aléatoirement sur la surface.

Dans ce cas, afin de créer une rugosité de surface élevée, la technique la plus adaptée est une électrolyse continue en mode potentiostatique. Deux critères importants sont à prendre en considération : la surtension imposée doit être faible, proche de la valeur de la surtension de nucléation, et le taux de recouvrement de l'électrode doit être inférieur à 100%, impliquant l'existence d'une charge de dépôt optimale. Dans cette thèse, une méthodologie originale de détermination de cette charge optimale par intégration d'un chronoampérogramme, a été testée et validée.

Avec ces conditions opératoires optimisées, les LOQ prometteuses obtenues dans de l'eau de mer artificielle pour les électrodes bimétalliques Cu/Au, Cu/Ag, Cu/Pt et Cu/INOX 316L sont toutes de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. Ces performances ont été obtenues sur des électrodes de taille relativement petite. Une augmentation de la taille géométrique des électrodes permettrait de multiplier le nombre de microélectrodes générées et devrait en améliorer la sensibilité et permettre d'obtenir des LOQ bien inférieures à celles des capteurs SUNA.

Dans l'eau douce (eaux minérales et eaux potables de consommation), l'électrode la plus stable Cu/Ag, a permis la détermination de la concentration en nitrates avec une bonne précision malgré la faible conductivité du milieu.

Pour la deuxième voie, le traitement de surface a été réalisé par électrolyses successives, de dissolution ($0,2 \text{ A}$; $0,6 \text{ C cm}^{-1}$) et de dépôt ($0,2 \text{ V}$; $0,148 \text{ C cm}^{-1}$) sur des électrodes de cuivre massif ayant subi un prétraitement de décapage électrochimique dans l'acide phosphorique à 75% volumique pendant 5 minutes à $j_{\text{imposée}} = 300 \text{ mA cm}^{-2}$. Dans ces

conditions, la sensibilité de l'électrode est augmentée d'un facteur 13 par rapport à une électrode de cuivre brute, permettant d'atteindre une LOQ en nitrates de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ dans de l'eau de mer artificielle.

Dans l'eau douce minérale, l'électrode de cuivre modifiée a présenté une bonne précision, avec un écart de 4 % par rapport à la concentration en nitrates indiquée par le fournisseur.

Dans l'eau potable de consommation, deux électrodes en cuivre modifié ont confirmé la bonne reproductibilité des mesures et une concentration en nitrates conforme à la gamme de concentrations attendues dans l'eau potable de la ville de Toulouse a été obtenue.

Toutes les électrodes, quel que soit le protocole de préparation, présentent une stabilité variable dans le temps, limitant leur durée d'utilisation. Afin de pallier ce problème éventuel, les travaux de cette thèse ont montré que l'utilisation d'une protection cathodique ($-10 \mu\text{A}$) durant les temps d'inactivité du capteur permet d'en augmenter considérablement la stabilité.

En conclusion, l'électrode bimétallique Cu/Ag semble mieux adaptée pour une application dans l'eau de mer en raison de sa plus grande sensibilité par rapport à l'électrode en cuivre modifiée. Dans l'eau douce, les concentrations étant plus élevées, les deux types d'électrodes (bimétalliques ou cuivre modifiées) sont adaptées.

Perspectives

Ces travaux de thèse se sont focalisés sur l'élaboration de l'électrode indicatrice qui va être mise en œuvre dans le capteur.

L'utilisation d'électrodes bimétalliques a montré une réponse en signal différente selon la concentration en nitrates dans l'eau de mer. En effet, une rupture de pente de la droite d'étalonnage est observée à environ $25 \mu\text{mol L}^{-1}$. Cette rupture de pente est généralement attribuée à un changement de mécanisme de la réduction des nitrates. Il serait intéressant d'essayer de mettre en évidence un tel changement et de comprendre le comportement d'éventuels intermédiaires réactionnels tels que les nitrites. Cette étude permettra également d'améliorer la précision des performances obtenues en reproduisant un grand nombre d'analyses d'une même solution étalon avec plusieurs électrodes.

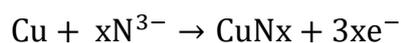
Cet aspect statistique des performances devra également être étudié pour les électrodes de cuivre modifié, mais auparavant, il serait pertinent de reproduire le protocole d'élaboration en utilisant des électrodes de cuivre de géométrie plane, plus adaptée à l'intégration dans un capteur. Il conviendra alors de vérifier, ou d'adapter les conditions d'obtention d'une rugosité de surface optimale. Cette rugosité pourra alors être quantifiée par l'utilisation d'une technique d'analyse directe comme la rugosimétrie laser.

De plus, l'étape clé de l'intégration de ces électrodes au sein du capteur, lui-même implémenté sur un véhicule, devra être étudiée et les performances obtenues devront

être validées par déploiements *in situ* dans différents types d'eaux naturelles, à l'image des capteurs électrochimiques silicates développés au LEGOS.

Dans un objectif à plus long terme, une modification de l'électrode de cuivre pourrait être réalisée par dopage avec certains éléments connus pour améliorer les propriétés électrocatalytiques comme par exemple dans le cas du diamant dopé au bore (DDB). Il est possible d'envisager comme dopant le bore mais aussi l'azote, le soufre ou le phosphore. Dans le cas des nitrates, l'élément dopant d'intérêt serait l'azote, ce qui conduirait à la préparation d'un alliage de surface en nitrure de cuivre.

Ce type de modification de structure de surface aurait l'avantage d'être plus robuste, et donc plus stable dans le temps, que les modifications de surface par dépôt de nanoparticules ou par création d'une rugosité de surface. L'insertion d'un hétéroatome dans la maille cristalline d'un substrat pour former un alliage de surface est appelé « dépôt réactif » et ne peut pas être réalisé directement en milieux aqueux. En effet, il nécessite d'être réalisé à haute température en milieu sels fondus, par oxydation des ions nitrures (N^{3-}), dans le cas de l'azote, dont le Laboratoire du Génie Chimique possède une forte expertise.



Les dépôts réactifs ont également une influence sur la fenêtre électrochimique. En effet, l'activité du métal est diminuée par l'insertion du dopant et il en résulte une augmentation

de son potentiel d'oxydation pouvant le rendre moins sensible à la corrosion. Il conviendra d'étudier l'influence de la température, de l'élément chimique choisi comme dopant et de la composition d'électrode (hétéroatome/métal) sur les propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la détection des nitrates. Une étude comparative de la sensibilité de la mesure avec les électrodes proposées dans ce manuscrit devra être réalisée.

À notre connaissance, ce type d'électrode (réalisé par dépôt réactif à hautes températures) n'a jamais été utilisé à des fins d'analyses et particulièrement pour la détection *in situ* des nitrates dans les eaux naturelles.

Development of an electrochemical sensor for the detection of nitrates in natural waters

Abstract:

The environmental impact of nitrates (NO_3^-) in natural waters depends directly its concentration. Indeed, nitrates are essential to ecosystems, used by plants and phytoplankton to grow via photosynthesis. Availability of nitrates then limits primary production. However, an excessive discharge of nitrate leads to severe pollutions of coastal and continental waters via eutrophication process.

In order to monitor nitrate concentration and meet the needs of high spatial and temporal resolution data, *in situ*, autonomous sensors, adaptable on different types of platforms and under water vehicles are the key. So far, the sensors available for *in situ* nitrates monitoring are not providing satisfactory performances in terms of sensitivity, selectivity and portability.

This work is part of the NESS: Nitrate Electrochemical SenSor project, which proposes the use of electrochemical methods for the measurement of nitrate concentrations in natural waters without prior treatment of the sample. The design of new working electrode materials is necessary in order to achieve the sensitivity levels required.

For this purpose, two strategies are studied: (i) the conception of bimetallic electrodes by copper electrodeposition on different metallic substrates, (ii) the electrochemical surface treatment of a massive copper electrode.

The performances of all formed electrodes are evaluated by detecting nitrates in natural and synthetic water matrices using square wave voltammetry.

Key words:

Nitrates, electrochemical sensor, electrodeposition, surface modification

Développement d'un capteur électrochimique pour la détection des nitrates dans les eaux naturelles

Sherif ABED

Directeur de thèse : Laurent MASSOT

Co-directrice de thèse : Carole Barus

Résumé :

L'impact environnementale des nitrates (NO_3^-) dans les eaux naturelles est directement liée à leur concentration. En effet, les nitrates sont indispensables aux écosystèmes, assimilés par les plantes et le phytoplancton pour se développer lors de la photosynthèse. Les nitrates sont donc limitant de la production primaire. Cependant, des rejets excessifs de nitrates entraînent une pollution importante des eaux côtières et continentales via le processus d'eutrophisation.

Le développement des capteurs *in situ*, autonomes, adaptables sur différents types de plateformes et de véhicules sous-marins est la clé pour suivre la concentration en nitrates et de répondre aux besoins de données à haute résolution spatiotemporelle. À ce jour, les capteurs disponibles pour la mesure *in situ* de la concentration en nitrates n'offrent pas des performances satisfaisantes en termes de sensibilité, de sélectivité et de portabilité.

Ce travail fait partie intégrante du projet NESS : Nitrate Electrochemical SenSor, qui propose l'utilisation de méthodes électrochimiques pour la mesure des concentrations en nitrates dans les eaux naturelles sans traitement préalable de l'échantillon. La conception de nouveaux matériaux d'électrodes de travail est nécessaire afin d'atteindre les niveaux de sensibilité requis.

Pour cela, deux stratégies sont étudiées : (i) la réalisation d'électrodes bimétalliques par électrodéposition de cuivre sur différents substrats métalliques, (ii) le traitement électrochimique de surface d'une électrode massive en cuivre.

Les performances de toutes les électrodes formées sont évaluées en détectant les nitrates dans des matrices d'eau naturelles et artificielles par voltammétrie à vague carrée.

Mots clés :

Nitrates, capteur électrochimique, dépôt électrolytique, modification de surface