

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique
(LECVE)

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des
Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

Ouazene Celia & Saidi Samia

Thème

Elaboration d'un matériau composite oxyde de graphène réduit modifié par des particules métalliques d'argent en présence des extraits de plantes : Application à l'électrodétection des pesticides

Soutenu le 07/07/2022 Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme N. Brinis	MCA	Université de Bejaïa	Présidente
Mme K. Aoudia	MCA	Université de Bejaïa	Examinatrice
Mme R. Aitout	Professeur	Université de Bejaïa	Encadrant
Mlle C. Khelify	Doctorante	Université de Bejaïa	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENT

En cette mémorable occasion de notre soutenance, nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné la force de persévérer et l'espoir dans la vie.

On tient à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bien de ce travail, que ce soit professionnellement ou personnellement.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE) de la Faculté de Technologie Département Génie des procédés de l'université Bejaia Targa Ouzemour.

Tout d'abord, nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à Mme R. Aitout de nous avoir encadrées. On la remercie pour sa patience, sa confiance, sa disponibilité et surtout ses précieux conseils.

On tient également à remercier notre Co-Encadreur Melle C. Khelifi Doctorante à l'université A.Mira de Bejaia pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec son encouragement ,ces conseils.

Nous n'oublierons pas de remercier tous nos enseignants du département de génie des procédés, pour les efforts qu'ils ont fournis durant notre cursus afin de nous amener jusqu'au bout de la formation.

Nous remercions vivement les membres du jury qui nous honorent en jugeant notre mémoire de Master.

Nos plus vifs remerciements vont à Mme N. Brinis qui m'a honorée de présider le jury de ce mémoire. J'exprime toute ma gratitude à Mme K. Aoudia pour avoir accepté de juger ce travail et faire partie de ce jury en qualité d'examineur. Qu'elles trouvent ici l'expression de notre entière reconnaissance.

On voudrait aussi remercier l'ensemble du personnel du laboratoire (LECVE).

Enfin, on remercie chaleureusement nos deux familles Ouazene et Saidi, surtout nos parents, ces héros qui ont toujours cru en nous et nous ont toujours guidés et encouragés. Nous leur sommes redevables d'une éducation dont nous sommes fiers. À toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce mémoire, je leur présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicace

Je dédie le fruit de mes 17 ans d'étude à mes parents pour les encouragements qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout au long de mes études.

A mes deux frères Lounis, Rayan.

Mon cher oncle Abd Rahman, Mourad.

A mon binôme Samia et à toute sa famille.

Mes amies Souad, Houda, Celia, Raziqa.

A toute personne qui a attribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Je ne saurais terminer sans mentionner la présence constante et le soutien permanent de Mme R. Aitout c'est grâce à sa compréhension, sa disponibilité, sa conseils, sa correction du document que ce travail a été réalisé.

Celia



Dédicace

Ce mémoire est dédié à :

Mes parents que dieu leur offre une longue vie.

Mes sœurs : Lynda, Nassima, Meriem, Marwa.

Ma promotrice madame AITOUT.

Ma binôme Celia et tout sa famille.

Et toute mes amies.

Samia



Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structures chimiques caractéristiques de certaines familles de pesticides organiques	8
Figure I.2 : Evolution mondiale du marché des pesticides.....	16
Figure I.3 : Utilisation des pesticides dans le monde	16
Figure I.4 : Evolution du marché des pesticides selon les cultures majoritaires	17
Figure I.5 : Utilisation des pesticides en Algérie.....	18
Figure I.6 : Réseau hexagonal du graphène.....	22
Figure I.7 : Les étapes de l'exfoliation chimique	23
Figure I.8 : Structure de l'oxyde de Graphène (A : époxydes, B : hydroxyle, C : carboxyle).....	24

Chapitre II

Figure II.1 : <i>Rosmarinus officinalis L.</i>	31
Figure II.2 : Étapes de préparation de la plante de romarin.....	33
Figure II.3 : Schéma du montage de l'extraction à reflux dans l'eau.	34
Figure II.4 : Montage de filtration sous vide.	35
Figure II.5 : Protocole de préparation de l'oxyde graphène.	36
Figure II.6 : Structure chimique caractéristique de diméthoate.	38
Figure II.7 : Cellule électrochimique réalisée.	39
Figure II.8 : Schéma d'une électrode indicatrice à pâte de graphite	41
Figure II.9 : Préparation de l'électrode à pâte de carbone.	42
Figure II.10 : Electrode de travail utilisée.	43
Figure II.11 : Principe d'un capteur.	43

Figure II.12 : Principe de mesure potentiométrique.	47
Figure II.13 : Principe des mesures impédimétriques.	49
Figure II.14 : Représentation de l'appareillage électronique Volta Master (VM1) utilisé....	49
Figure II.15 : Représentation de l'appareillage électronique AUTOLAB utilisé.....	50
Figure II.16 : Aspect général d'un Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f	51

Chapitre III

Figure III.1 : Spectres IR (a) d'OG, d'OGr et de graphite, (b) du matériau composite OG-Ag.	57
Figure III.2 : Voltampérogrammes de détection de DMT sur différentes électrodes dans la solution tampon phosphate 0,1 M et (pH=5,8), ([DMT] = 10 μ M), $V_b=8$ mV/s.....	60
Figure III.3 : Voltampérogrammes de détection de DMT sur électrode EPC modifiée par le matériau composite OGr-Ag à différentes teneurs dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=5,8) contenant 10 μ M en DMT, $V_b=8$ mV/s.....	61
Figure III.4 : Voltampérogrammes de détection de DMT sur l'électrode EPC/ OGr-Ag12% à différents temps d'immersion dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=5,8) contenant 10 μ M en DMT, $V_b=8$ mV/s.....	63
Figure III.5 : Voltampérogrammes d'oxydation de DMT (10 μ M) sur l'électrode EPC/OGr-Ag12%, à différents pH de la solution tampon, $V_b=8$ mV/s.....	64
Figure III.6 : (a) voltampérogrammes d'oxydation de DMT (10 μ M) sur l'électrode EPC/OGr-Ag12% à des valeurs de pH croissantes de la solution tampon (1,9-5,8), $V_b=8$ mV/s (b) relation linéaire du pic de potentiel d'oxydation avec le pH de la solution tampon.....	66
Figure III.7 : (a) voltampérogrammes d'oxydation de DMT (10 μ M) sur l'électrode EPC/OGr-Ag12% à des valeurs de pH croissantes de la solution tampon (5,8-8), $V_b=8$ mV/s (b) relation linéaire du pic de potentiel d'oxydation avec le pH de la solution tampon.....	67

Figure III.8 : (a) Voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes concentrations sur l'électrode EPC/OGr-Ag12% dans la solution tampon à pH=5,8, $V_b=8\text{mV/s}$ (b) relation linéaire du pic de courant d'oxydation avec la concentration de DMT.....68

Figure III.9 : (a) Voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes vitesses de balayage sur l'électrode EPC/OGr-Ag12% dans la solution tampon à pH=5,8, $[\text{DMT}]=10\mu\text{M}$ (b) relation linéaire du $I_p=f(v^{1/2})$ (c) $\log I_p= f(\log v)$70

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Historique de l'évolution des trois plus grandes classes de pesticides des années 1900 à 2000.....	4
Tableau I. 2 : Classement des pesticides suivant leur mode d'action	9
Tableau I. 3 : Classification des pesticides contenant les molécules les plus représentatives et leur effet toxique	11

Chapitre II

Tableau II.1 : Classification botanique de <i>Rosmarinus officinalis</i> L	32
Tableau II. 2 : Volumes des solutions KH_2PO_4 et K_2HPO_4 à différent pH.....	38
Tableau II. 3 : Quantité d'acide chlorhydrique additionné à la solution tampon phosphate à pH = 5,8.....	39
Tableau II.4 : Pourcentage du CG, paraffine et catalyseurs utilisés lors de la préparation des électrodes de travail.....	42

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE..... 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Pesticides	4
I.1.1. Historique des pesticides	4
I.1.2. Définition des pesticides.....	5
I.1.3. Types de pesticides.....	5
I.1.4. Composition	5
a. Les ingrédients actifs	6
b. Les ingrédients inertes.....	6
I.1.5. Classification des pesticides.....	7
a. Premier système de classification	7
b. Deuxième système de classification.....	8
I.1.6. Classement par mode d'action	9
I.1.7. Classification selon la toxicité.	10
I.1.8. Propriétés physico-chimiques.	13
I.1.9. Marché des Pesticides.....	15
a. Dans le monde.	15
b. En Algérie.....	17
I.2. Effets des pesticides sur la santé.	19
I-3. Détection des pesticides	20
I.4. Les matériaux d'électrodes	21
I.5. Graphène.....	22
I.5.1. Structure cristalline	22

Références bibliographiques	26
-----------------------------------	----

Chapitre II : Conditions expérimentales et méthodes d'étude

II.1- Conditions expérimentales	31
II.1.1. Romarin et préparation de l'extrait aqueux	31
a. Origine et définition	31
b. Classification botanique	32
c. Propriétés de romarin	32
d. Préparation de la plante romarin	32
e. Préparation de l'extrait de la plante de romarin	33
II.1.2. Synthèse de l'oxyde de graphène (GO)	35
II.1.3. Préparation du matériau composite d'oxyde de graphène réduit (OGr) modifié par les particules métalliques d'Ag en présence de l'extrait aqueux de la plante romarin	36
II.1.4. Milieu de détection	37
II.1.5. Cellule électrochimique	39
a. Electrode de référence (ER)	40
b. Contre électrode (CE)	40
c. Electrode de travail (ET)	40
II.2. Capteurs	43
II.2.1. Définition de capteur	43
II.2.2. Structure d'un capteur	44
a. Corps d'épreuve	44
b. Transducteur	44
II.2.3. Différents types du capteur	44
a. Capteurs physiques	44
b. Capteurs chimiques	44
II.2.4. Caractéristiques du capteur	45
a. Sensibilité	45
b. Sélectivité	45
c. Limite de détection	45
d. Reproductibilité	45
e. Domaine de détection	45
f. Temps de réponse	46

II.2.5. Classification des capteurs électrochimique	46
a. Capteurs potentiométriques.	46
b. Capteurs ampérométriques.	47
c. Capteurs conductimétriques.	47
d. Capteurs impédimétriques	48
II.3. Dispositifs électrochimiques utilisés.....	49
II.4. Méthodes expérimentales d'étude.....	50
II.4.1. Méthode électrochimique - Voltammétrie cyclique	50
II.4.1. Méthode d'analyse –Spectroscopie infrarouge (IR)	52
Référence bibliographiques	53

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation des matériaux par analyse infrarouge (IR).....	56
III.2. Application à la détection de pesticide diméthoate	58
III.2.1. Optimisation des paramètres de détection.....	59
III.2.1.1. Matériau d'électrode de travail	59
III.2.1.2. Teneur en matériaux composite OGr-Ag dans l'électrode EPC.....	60
III.2.1.3. Temps d'immersion de l'électrode de travail dans le milieu de détection.....	62
III.2.1.4. pH de la solution tampon phosphate	63
III.2.2. Courbe d'étalonnage de la détection de DMT	67
III.2.3. Effet de la vitesse de balayage vis-à-vis de l'oxydation de diméthoate.....	68
Référence bibliographiques	70
CONCLUSION GENERALE.....	73

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

ET

METHODES D'ETUDE

II.1. Conditions expérimentales

II.1.1. Romarin et préparation de l'extrait aqueux

a) Origine et définition

Le nom de la plante provient du latin (Rosmaris) qui signifie rosée de la mer, ou même à sa prédilection pour le littoral [1].

Le *Rosmarinus officinalis* L (figure II.1) dont le nom rose de mer vient simplement du fait qu'il pousse spontanément au bord de la mer [1]. Le Romarin est une plante des coteaux arides garrigues et lieux rocheux de la région [2]. Leur origine le sud de l'Europe, notamment les régions côtières de la mer Méditerranée tels que Algérie, Egypte, Palestine, Grèce, Chypre et jusqu'en Asie [3]



Figure II.1 : *Rosmarinus officinalis* L.

b) Classification botanique

La classification de l'espèce *Rosmarinus officinalis* est comme suit (Tableau II.1) :

Tableau II.1: Classification botanique de *Rosmarinus officinalis* L [3].

Régne	plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Lamiales
Famille	Lamiaceae
Genre	<i>Rosmarinus</i>

c) Propriétés de romarin

Les propriétés du romarin sont contenues dans les feuilles et les extrémités florales. Une des façons les plus simples de l'utiliser est de le prendre en infusion (ou en décoction), où ses propriétés digestives font merveille. On peut aussi, pour des traitements de longue durée, prendre des gélules vendues en pharmacie. Autre présentation : l'huile essentielle, utilisée soit en massages, soit dans le bain, soit par voie orale.

d) Préparation de la plante romarin

L'extrait de la plante de romarin étudié est obtenu par la méthode à reflux dans l'eau distillée selon la procédure suivante (figure II.2) :

- La plante de romarin fraîchement récoltée, est lavée, et mise à sécher dans une étuve à température de 60°C afin d'éliminer toute trace d'eau.
- La plante séchée est broyée, pour obtenir une poudre très fine.

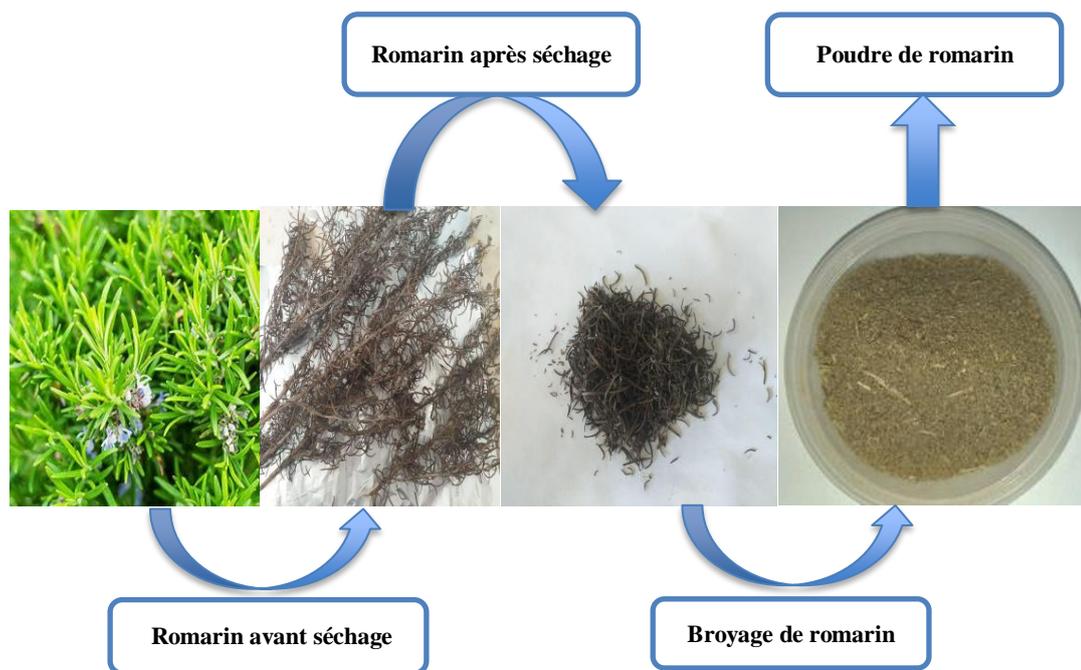


Figure II.2: Etapes de préparation de la plante de romarin.

e) Préparation de l'extrait de la plante de romarin

Plusieurs techniques d'extraction ont été observées dans la littérature pour extraire l'huile essentielle de Romarin. Les méthodes les plus utilisées sont l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur, l'extraction par solvants organiques, infusion, décoction, macération, et extraction à reflux. Dans notre cas, nous avons choisi la méthode à reflux dans l'eau pour son impact vis-à-vis de l'environnement. C'est une méthode qui consiste à placer la poudre de la plante dans de l'eau et à la faire bouillir pour éviter la perte de réactifs ou de produits par évaporation. Dans le ballon de réaction (ballon), du fait de l'augmentation de la température, certains produits chimiques s'évaporent et remontent vers le refroidisseur au contact des parois où l'eau froide circule, le gaz se refroidit et se condense sous forme de gouttelettes sur les parois du condenseur et retombe finalement dans le récipient de réaction [4].

Pour réaliser la méthode d'extraction à reflux dans l'eau, on a utilisé le montage présenté en (figure II.3) qui est composé d'une chauffe ballon, un ballon et un réfrigérant.

- On introduit 10g [4] de la poudre de romarin et 100 ml d'eau distillée dans le ballon. Le mélange est porté à l'ébullition pendant 1 heure. Les vapeurs qui s'échappent du ballon, traversent un réfrigérant et se condensent, puis reviennent dans le ballon.
- L'échantillon est laissé macérer durant une nuit.
- Le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations (figure II. 4).
- L'extrait en solution est conservé dans une bouteille fumée dans un réfrigérateur.

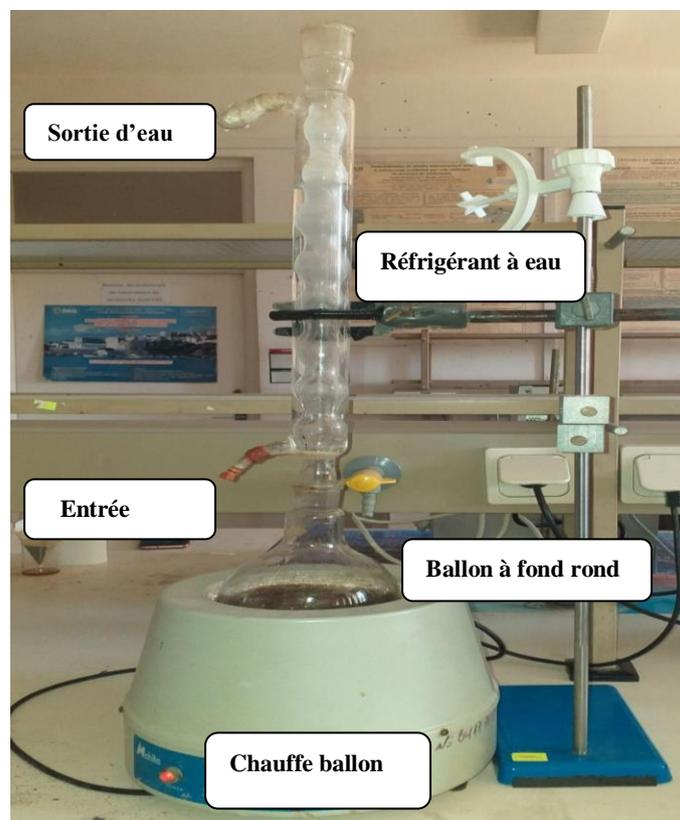


Figure II.3 : Schéma du montage de l'extraction à reflux dans l'eau.

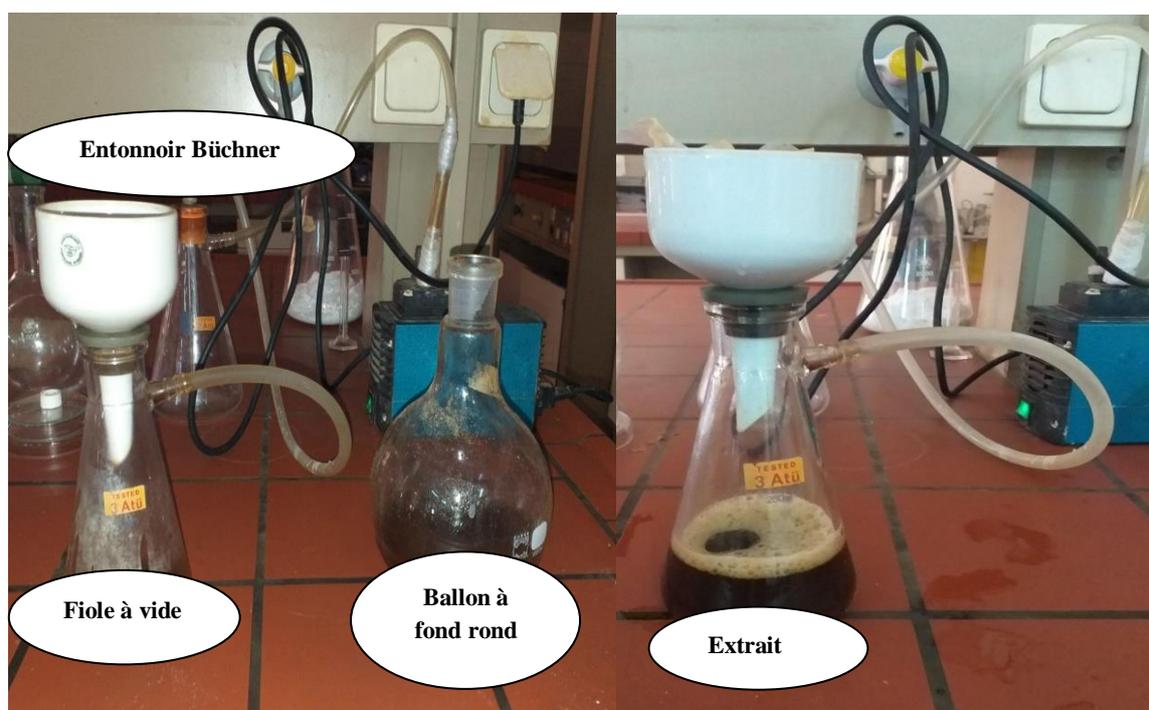


Figure II.4: Montage de filtration sous vide.

II.1.2. Synthèse de l'oxyde de graphène (OG)

L'oxyde de graphène peut être synthétisé selon diverses méthodes en employant différents mélanges des réactifs. La synthèse de Brodie, première à avoir été rapportée dans la littérature en 1859 [5], Ensuite, Staudenmaier [6] et Hummer [7].

Dans notre étude La méthode de synthèse utilisé est la méthode de Hummer qui a été déjà utilisé dans la littérature [8]. On utilise des différents réactifs : Graphite (ALDRICH), Nitrate de Sodium (NaNO_3) (BIOCHEM 99%), Acide Sulfurique H_2SO_4 (BIOCHEM 98%), Permanganate de Potassium (KMnO_4) (PROLABO CHEMICALS 100%), Eau Oxygénée H_2O_2 (BIOTIC Usine EL-Harrach 30%) et Hydrochloric Acid (HCL 10%). Cette étape d'oxydation du graphite en OG est l'une des étapes principales de la modification chimique du graphite (Figure II.5).

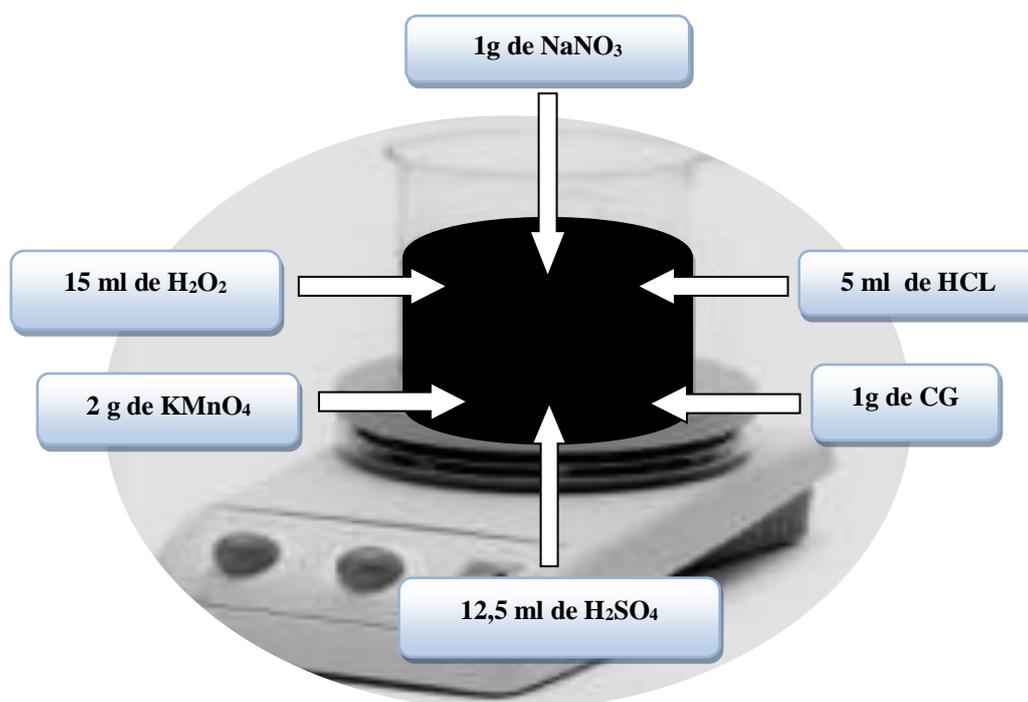


Figure II.5: Protocole de préparation de l'oxyde de graphène.

II.1.3. Préparation du matériau composite d'oxyde de graphène réduit (OGr) modifié par les particules métalliques d'Ag en présence de l'extrait aqueux de la plante romarin

Dans la littérature, différents types d'extraits de plantes sont utilisés comme réducteurs pour réaliser la synthèse de catalyseurs ayant la même composition et les mêmes propriétés [9]. En effet, il a été rapporté que les biomolécules présentes dans les extraits des plantes peuvent être utilisées pour réduire les ions métalliques aux nanoparticules et l'oxyde de graphène à l'oxyde de graphène réduit à partir de l'utilisation de plusieurs méthodes [9,10]. Ainsi, le réducteur utilisé ici est l'extrait de la plante de romarin obtenu à reflux dans l'eau. En ce qui concerne le sel métallique utilisé est le nitrate d'Argent (AgNO_3) (BIOCHEM 99,92%) et la poudre d'oxyde de graphène obtenu par la méthode de Hummer (§ II.1.2).

La quantité de l'extrait de romarin et la concentration de la solution du sel métallique (AgNO_3) ainsi que la quantité de l'oxyde de graphène ont été également évalués pour optimiser la voie de synthèse conduisant à l'élaboration du matériau composite oxyde de graphène réduit modifié par les particules métalliques d'Argent (OGr-Ag):

- ★ La concentration en sel métallique dans la phase aqueuse est de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant, pour des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le métal ne se forme pas, cela est vérifié par les travaux antérieurs réalisés au laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique [4, 9, 11].
- ★ Le volume de l'extrait de la plante de romarin est fixé à 20 ml car à des volumes inférieurs, le rendement en particules métalliques est très faible [4, 9,11].

La quantité de l'oxyde de graphène utilisé est de 0,06 g [12].

La synthèse du matériau composite oxyde graphène réduit modifié par les particules métalliques d'Argent (OGr-Ag) a été effectuée suivant ce protocole expérimental :

Dans un bécher, 10 ml d'une solution aqueuse contenant les ions métalliques d'Ag est mise sous agitation magnétique, puis 0,06 g d'OG sont ajoutés.

La solution réductrice (20 ml) d'extrait de la plante romarin est versée dans la solution contenant le sel métallique et l'oxyde de graphène et le tout mis sous agitation jusqu'à obtenir une bonne quantité de l'oxyde de graphène réduit (OGr) et les particules métalliques d'Argent.

L'agitation est maintenue pendant 1 heure pour obtenir un rendement maximal de réduction.

- ★ Après 1 heure d'agitation, le matériau composite (OGr-Ag) obtenu est séparé du mélange réactionnel par centrifugation pendant 20 minutes.
- ★ le matériau composite OGr-Ag est lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis séchées dans l'étuve à la température de 80°C pendant 24 heures afin d'obtenir une poudre.

II.1.4. Milieu de détection

Le pesticide utilisé dans cette étude est le diméthoate (figure II.6) de nom scientifique 2-diméthoxy-phosphinothioylthio-N-méthylacétamide. C'est un insecticide organique de la famille des organophosphorés de formule $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$. Cette substance agit en inhibant les activités de la cholinestérase, enzyme essentielle pour le bon fonctionnement du système nerveux des insectes mais aussi chez l'être humain.

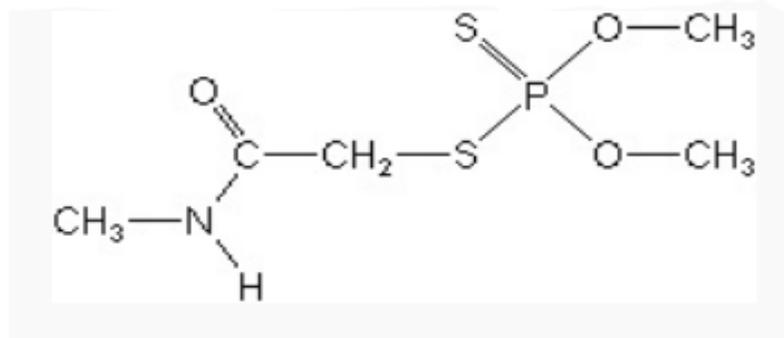


Figure II.6 : Structure chimique caractéristique de diméthoate.

A cet effet, le milieu de détection de diméthoate une solution tampon phosphate à différents pH (1,9 ; 2,6 ; 3,7 ; 4,6 ; 5,8 ; 6 ; 7 et 8) contenant différentes concentrations en pesticide (0 μ M, 0,1 μ M, 0,2 μ M, 0,3 μ M, 0,4 μ M, 0,5 μ M, 0,6 μ M, 0,7 μ M, 0,8 μ M, 0,9mM, 1 μ M, 2 μ M, 4 μ M, 6 μ M ,8 μ M, 10 μ M).

La solution tampon phosphate, à différents pH, est préparée en prélevant différents volumes à partir de deux solutions 1 M en KH_2PO_4 (BIOCHEM, 98%) et K_2HPO_4 (BIOCHEM, 99%) (Tableau II.2).

Tableau II.2: Volumes des solutions KH_2PO_4 et K_2HPO_4 à différent pH.

PH	Volume de KH_2PO_4 (ml)	Volume de K_2HPO_4 (ml)
5,8	91,54	8,5
6	86,8	13,2
7	38,5	61,5
8	6,0	94,0

Pour des pH acides (1,9 ; 2,6 ; 3,7 ; 4,6) nous avons acidifié la solution tampon à pH = 5,8 avec l'acide chlorhydrique concentré (quelques gouttes) (Tableaux II.3).

Tableaux II.3 : Quantité d'acide chlorhydrique additionné à la solution tampon phosphate à pH = 5,8.

Gouttes de HCL ajoutée	pH
7 gouttes	1,9
6 gouttes	2,6
3 gouttes	3,7
2 gouttes	4,6

La détection de diméthoate dans les solutions tampon phosphate à différents pH est réalisée par le matériau oxyde graphène réduit modifié par les particules métalliques d'argent (OGr-Ag) modifiant l'électrode à pâte de carbone, dont sa préparation est présentée en paragraphe suivant (§II.1.5. c).

II.1.5. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est un système formé par trois électrodes : électrode de travail, contre électrode et électrode de référence, le tout est plongé dans un cristalliseur en verre qui contient l'électrolyte d'étude maintenu à une température ambiante et dans un milieu aéré (figure II-7).

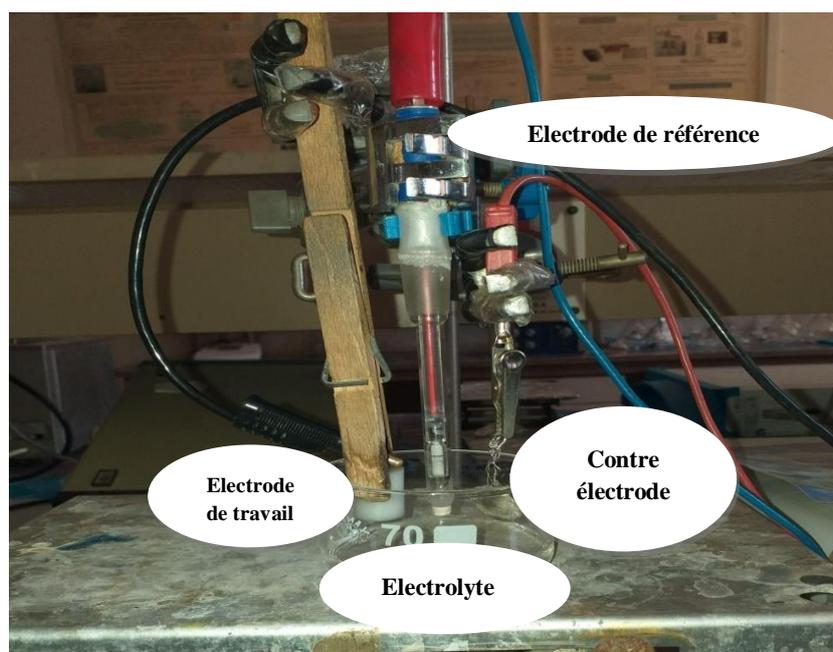


Figure II-7 : Cellule électrochimique réalisée.

a. Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée pour l'étude électrochimique est une électrode au calomel saturé (ECS) : Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturée. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte. Le potentiel de cette électrode est : $E_0 = 0,245V /ENH$ à 25 °C.

b. Contre électrode (CE)

La contre électrode (ou électrode auxiliaire) utilisée est une grille de platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique. Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique, très concentrées au voisinage de l'électrode de travail.

c. Electrode de travail (ET)

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [13]. Les EPC sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone graphite avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, et la pâte obtenue est insérée dans une seringue en plastique ou un tube de verre (figure II.8). La pâte est alors compactée dans ce tube de verre, par pressage entre le disque de verre poreux et un support métallique servant de collecteur électronique et connecté à l'arrière du circuit de mesure. Après immersion de ce dispositif dans la solution électrolytique, le disque de verre frotté permet le contact entre celle-ci et la pâte de graphite +liant [14].

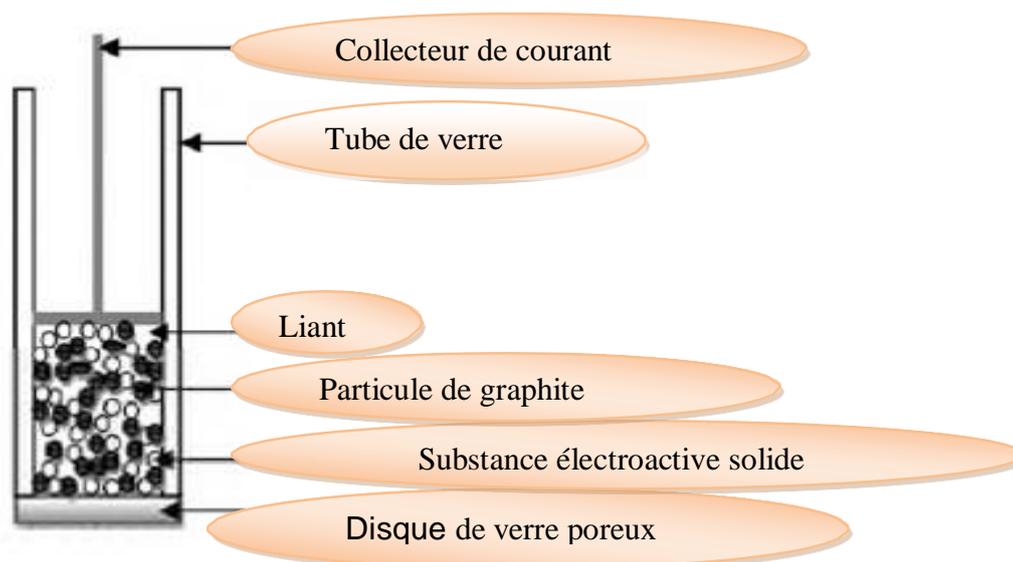


Figure II.8: Schéma d'une électrode indicatrice à pâte de graphite [14].

Dans cette étude, la préparation de l'électrode à pâte de carbone graphite (EPC) modifiée et non modifiée par les catalyseurs est réalisée en utilisant les produits suivants :

- Graphite (poudre fine) de qualité ALDRICH.
- Paraffine (Paraplast plus) de qualité SIGMA.
- Catalyseur (matériau composite oxyde graphène réduit modifié par les particules métalliques d'argent (OGr-Ag)).

Afin d'avoir une électrode à pâte de carbone (EPC) modifiée par des catalyseurs préparés antérieurement (matériau composite OGr-Ag), on mélange manuellement des quantités appropriées de CG, de la paraffine et différentes quantités de catalyseur du matériau composite OGr-Ag (tableau II.2), dans un mortier à l'aide d'un pilon pendant 20 min pour homogénéiser la pâte désirée. Par la suite la pâte résultante est encastrée dans l'une des extrémités d'un tube en téflon de section cylindrique $S=0,221 \text{ cm}^2$. Pour assurer le passage d'un courant électrique, un fil de cuivre est relié à la pâte d'une des extrémités du tube. L'électrode préparée est séchée dans un dessiccateur pendant 24 heures (figure II.9). A titre de comparaison, d'autres électrodes à pâte de carbone (EPC) modifiée par l'OG ou l'OGr sont préparées en suivant le même protocole expérimental.

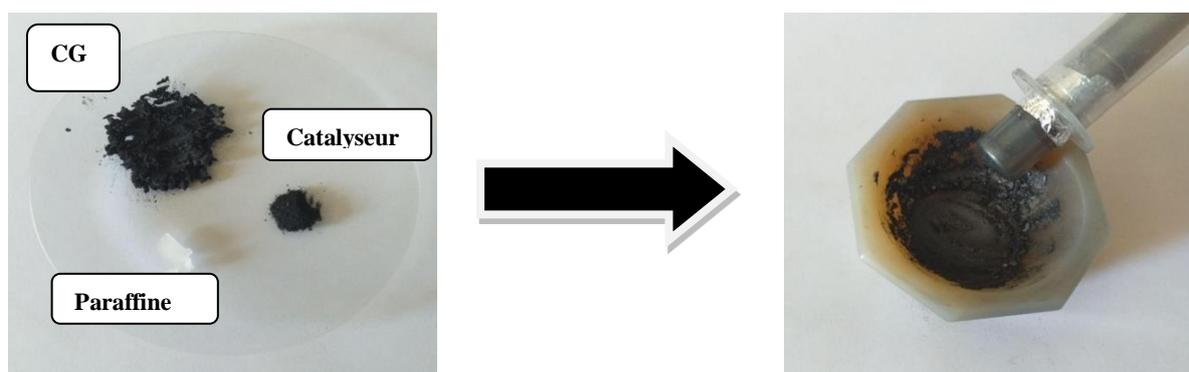


Figure II.9: Préparation de l'électrode à pâte de carbone.

Tableau II.4: Pourcentage du CG, paraffine et catalyseurs utilisés lors de la préparation des électrodes de travail.

% des constituants Electrodes	% Carbone Graphite	% paraffine	% Catalyseur
EPC	80	20	0
EPC/OG	(65-76)	20	(15 -4)
EPC/OGr	(65-76)	20	(15 -4)
EPC/OGr-Ag	(65-76)	20	(15 -4)

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier Abrasif (1200) plus fin jusqu'à l'obtention d'une surface lisse, brillante. Elle est ensuite rincée à l'eau distillée et essuyé avec du papier absorbant (Figure II.9). Cette électrode de travail est utilisée comme capteur électrochimique pour la détection du pesticide diméthoate en milieu tampon phosphate à différents pH.

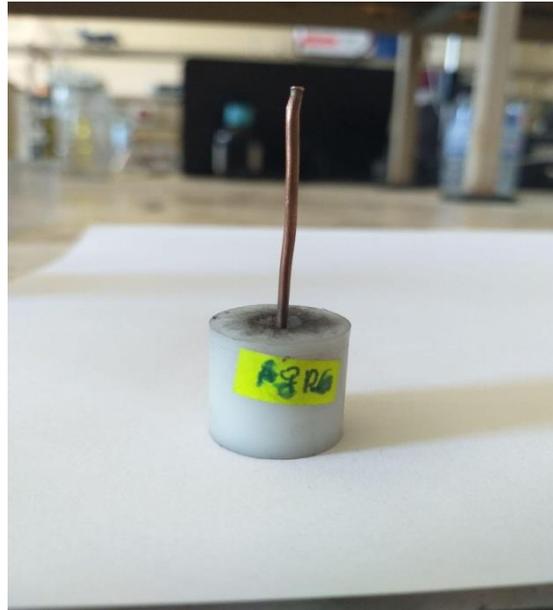


Figure II.10: Electrode de travail utilisée.

II.2. Capteurs

II.2.1. Définition de capteur

Un capteur est un dispositif permettant de détecter, en vue de le quantifier et de le représenter, un phénomène physique sous la forme d'un signal, généralement électrique. Le capteur se différencie du détecteur et du senseur par sa possibilité de délivrer une grandeur physique directement utilisable pour une mesure ou une commande.

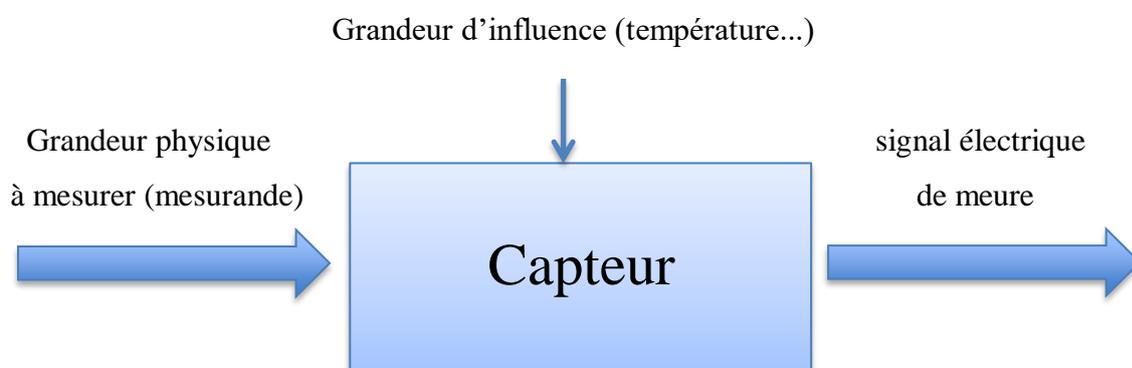


Figure II-11 : Principe d'un capteur.

II.2.2. Structure d'un capteur

Un capteur est constitué de deux éléments principaux : le corps d'épreuve et le transducteur

a. Corps d'épreuve

C'est un élément mécanique qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer, son rôle est de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable.

b. Transducteur

Le transducteur (semi-conducteur, métal, électrode, etc.) sert à transférer le signal de sortie généré par la réaction chimique au signal électrique qui peut être amplifié et traité par un équipement approprié.

En effet ces transducteurs électrochimiques reposent sur la variation d'un courant, d'une impédance, d'une conductance ou d'un potentiel suite à la reconnaissance moléculaire [15].

II.2.3. Différents types du capteur

Il existe plusieurs classifications des capteurs. La plus répandue se réfère à la nature des mesurandes ou à la transduction, de façon indépendante de l'utilisation.

a. Capteurs physiques

Ce sont des dispositifs sensibles à des phénomènes physiques, les mesurandes étant notamment la température, la pression (totale), la masse, la vitesse, le déplacement, la position (niveau), le débit, la force (accélération), le rayonnement (visible, UV, microondes)[16].

b. Capteurs chimiques

On désigne ainsi les capteurs permettant de déterminer des mesurandes chimiques, c'est-à-dire des pressions partielles pour les espèces en phase gazeuse, les concentrations (activités) pour les espèces en solution (ions ou molécules dissoutes). Ils ont généralement une double fonction : identification et quantification [16].

II.2.4. Caractéristiques du capteur

Les caractéristiques d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur à mesurer et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant certains paramètres comme [15].

a. Sensibilité

La sensibilité est le rapport entre la réponse du capteur et la variation correspondante de la grandeur à mesurer.

b. Sélectivité

C'est l'aptitude à détecter l'espèce cible à l'exclusion de tout autre. Ce paramètre dépend principalement du type de récepteur, bien que le choix du transducteur contribue à une bonne sélectivité.

c. Limite de détection

La limite de détection est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée de façon significative.

d. Reproductibilité

Ce paramètre est peut-être le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est la capacité d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

e. Domaine de détection

Le domaine de détection est déterminé généralement à partir des courbes d'étalonnage expérimental et correspond au domaine de réponse du capteur avant saturation (domaine de linéarité).

f. Temps de réponse

Il correspond au temps mis par le capteur pour atteindre un certain rapport de l'amplitude totale du signal.

II.2.5. Classification des capteurs électrochimique

Il existe quatre principaux types de capteurs électrochimiques qui sont classés selon leurs principes de fonctionnement.

a. Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur l'accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode. Pratiquement, cela se traduit par une détermination de la différence de potentiel qui s'installe entre une électrode de mesure et une électrode de référence (Figure II-12). Le potentiel développé par l'électrode indicatrice, est proportionnel au logarithme de la concentration (activité) des espèces générées ou consommées au cours du processus de reconnaissance [17]. Dans le cas d'un capteur redox, cette relation est représentée par l'équation de Nernst :

$$E_{eq} (Ox / Red) = E^0 (Ox / Red) + (RT/nF) \ln (a_{Ox}/a_{Red})$$

Où:

E^0 : le potentiel standard du couple redox.

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

T = la température absolue en Kelvin (K).

n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday (96487 C/mol).

a : activité de l'espèce déterminant le potentiel.

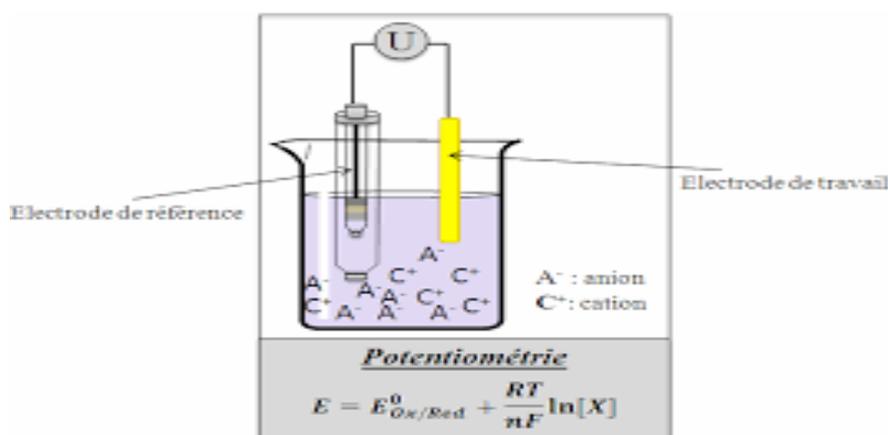


Figure II-12: Principe de mesure potentiométrique.

b. Capteurs ampérométriques

L'ampérométrie est une technique qui repose sur la détermination de l'intensité de courant obtenue lors d'une réaction d'oxydoréduction issue de l'électrolyse d'une espèce électroactive qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel appliqué entre les deux électrodes plongées dans une solution. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, de la concentration des espèces électroactives générées au cours d'une réaction [18]. Les électrodes métalliques, les électrodes de carbone ou les électrodes modifiées chimiquement sont les plus utilisées dans les capteurs ampérométriques. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité.

c. Capteurs conductimétriques

Le principe de ces capteurs est basé sur la mesure des changements de la conductance électrique d'une solution électrolytique résultant des variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au cours des processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte [19].

Pratiquement, la mesure de la conductance G d'un électrolyte homogène de conductivité γ s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface A et la longueur λ sont données. La conductance est donnée par l'équation :

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

Avec:

G : conductance (siemens).

S : Surface (cm²).

γ : conductivité (siemens/cm).

L : longueur (cm).

La mesure de la conductivité du liquide est compliquée du fait du processus de transfert de charge à la surface de l'électrode et de la polarisation des électrodes à la tension de fonctionnement.

Par conséquent, la mesure doit être effectuée à basse tension afin que le transfert de charge ne se produise pas [19].

d. Capteurs impédimétriques

Ce capteur électrochimique repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance. Cette technique permet de contrôler le processus de transfert de charge à l'interface électrode / électrolyte. Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à trois électrodes, une électrode indicatrice sur laquelle sont déposés l'élément sensible, une électrode de référence et une électrode auxiliaire (Figure II-13). En effet, un potentiel est imposé avec une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, entre l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire. Le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesuré définit l'impédance du système électrochimique. Cette impédance peut être représentée par un circuit équivalent selon le type de système (système faradique ou non faradique). Ce circuit permet d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge qui se produit à l'interface électrode / électrolyte [20,21].

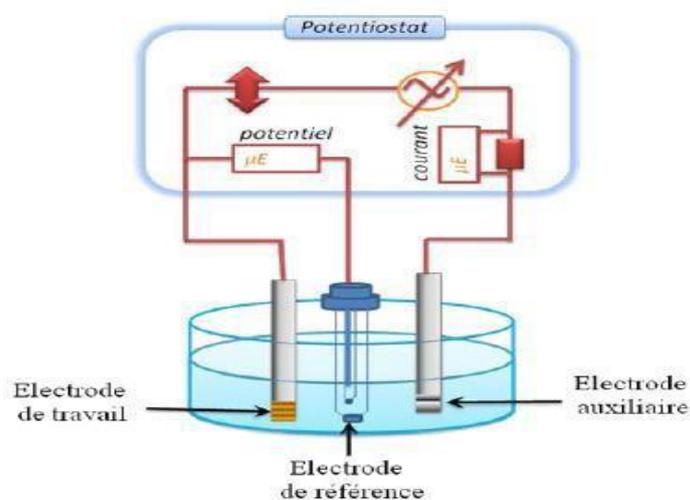


Figure II-13: Principe des mesures impédimétriques.

II.3. Dispositifs électrochimiques utilisés

Pour les mesures électrochimiques, deux montages ont été utilisés :

-Le premier comporte un Voltalab de type PGZ 201 POTENTIOSTAT/ GALVANOSTAT permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps (figure II-14).

Les électrodes de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au Voltalab. Le tout est relié à un micro-ordinateur «Dell» et les mesures sont conduites grâce au logiciel d'application « Volta Master 1 Version X 9425-2,1 No : 905 V21 N 045» développé sous Windows.



Figure II-14 : Représentation de l'appareillage électronique Volta Master (VM1) utilisé.

-Le deuxième est constitué d'un seul appareil de mesure de marque AUTOLAB intégrant un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) Version 4.9 (figure II-15). Les expériences de la détection des ions sulfites à des vitesses de balayage supérieures à 10 mV/s ont été réalisées sur cet appareil.

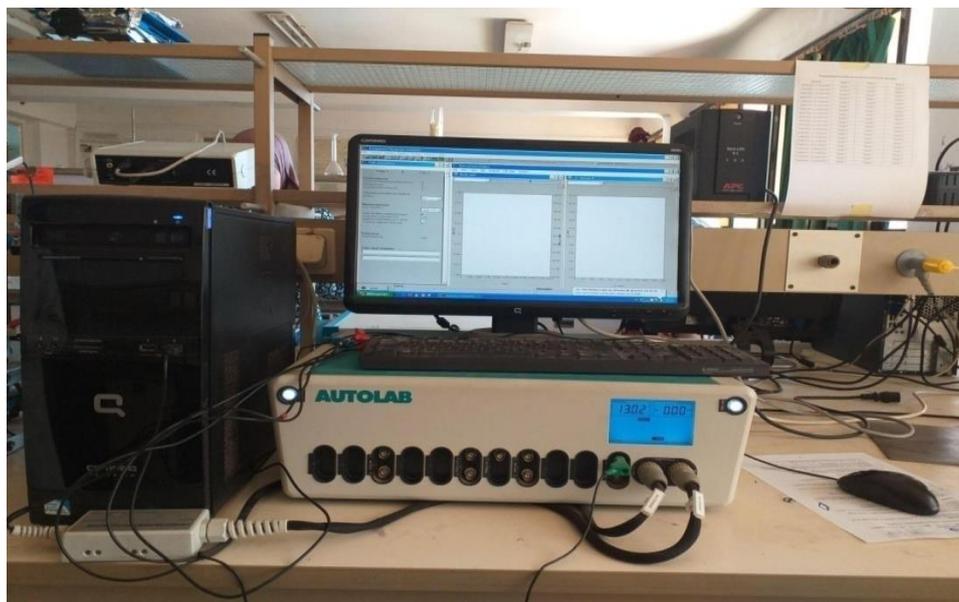


Figure II-15: Représentation de l'appareillage électronique AUTOLAB utilisé

II.4. Méthodes expérimentales d'étude

II.4.1. Méthode électrochimique - Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique fait partie des méthodes électrochimiques les plus couramment utilisées. C'est une technique expérimentale permettant l'étude de systèmes électrochimiques en régime de diffusion pure, la solution n'étant pas agitée ou celle d'espèces adsorbées. Elle constitue une méthode de choix pour acquérir simplement et rapidement des informations sur les processus redox, la cinétique des réactions de transfert de charge ou la réversibilité du système électrochimique étudié. Elle permet également d'approfondir les mécanismes des réactions, notamment en mettant en évidence la présence d'une espèce adsorbée ou en étudiant l'effet d'une réaction chimique couplée.

Son principe est basé sur la mesure du courant d'électrolyse traversant l'électrode de travail à laquelle est appliqué un balayage de potentiel, de forme triangulaire, dont la valeur varie linéairement au cours du temps entre une borne inférieure et une borne supérieure (Équation II.1) [22].

$$E = E_0 \pm V_b \cdot t \quad (\text{II.1})$$

E : potentiel de l'électrode indicatrice (volte).

E_0 : potentiel initial appliqué à l'électrode.

V_b : vitesse de balayage $V_b = (dE/dt)$ (v/s)

t : temps (second).

Le signe (+) dans l'équation (II.1) à un balayage vers les tensions positives, le signe (-) à un balayage vers les tensions négatives. L'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie, représentée en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom voltammogrammes. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogrammes sont présentées sur la (figure II.16)

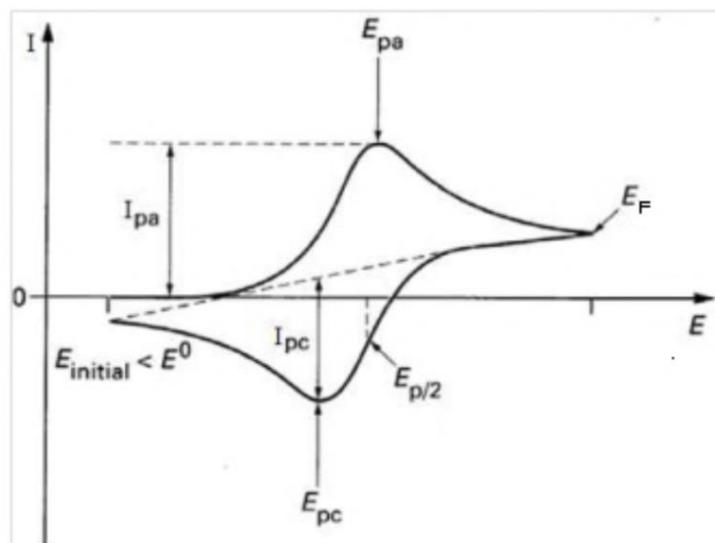


Figure II.16 : Aspect général d'un Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f .

II.4.2-Méthode d'analyse - Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise [23].

Le principe de fonctionnement d'une spectroscopie infrarouge est de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [24].

En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe » sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [25].

Ainsi, la spectroscopie infrarouge est puissante pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [26].

Références Bibliographiques

- [1] P. Iserin, M. Masson et J.P. Restellini, «Larousse des plantes médicinales. Identification, préparation, Soins» .Ed Larousse, (2007) p14.
- [2] C. Gineste, Le grand livre des plantes aromatiques et médicinales, 1^{er} édition, Flora Dumolin, archipel studio16, (2010) p52.
- [3] O. Lagsier, N. Nadir, «Evaluation du potentiel aphicide de " Rosmarinus officinalis" sur les pucerons des céréales Rhopalosiphum Maidis», Mémoire de Master (2020), Université El –OUED, Algérie.
- [4] S. Abdoune, N. Slimani, « Synthèse et caractérisation du Cobalt par l'extrait de la planteromarin et son application comme capteur électrochimique pour la détection des sulfites», Mémoire de Master(2018), Université Abderrahmane Mira Bejaia, Algérie.
- [5] B. Brodie, C. Philos, Trans. R. Soc. London, (1859),149-249
- [6] L. Staudenmaier, Ber. Dtsch, Chem. Ges, (1898), 31, 1481.
- [7] W. S. Hummers, R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc, (1958), 80, 1339.
- [8] O. Deflaoui, A. Boudjemaa, S. Beldjoudi, B. Hayoun, M. Bourouina, S. Bourouina-Bacha, «Kinetic modeling and experimental study of photocatalytic process using graphene oxide/TiO₂ composites. A case for wastewater treatment under sunlight », Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, (2021) 133:1141–1162 .
- [9] D. Ait Abdesselam, R. Aitout, A. Zaabar, D. Oukil and L. Makhloufi, «Green synthesis of Cu, Ni and CuNi alloy nanoparticles using rosmarinus officinalis plant extract: evaluation of electrocatalytic activity of corresponding metallic oxides» 28(4) (2021) 2150015 (18 pages)
- [10] C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou, Y. Cui, « Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants », (2015), PLoS ONE 10(12): e0144842.

Références Bibliographiques

- [11] Z. Yessad, L. Mouici, «Synthèse chimique et caractérisation des nanoparticules Cu, Ag et Ag-Cu en présence de l'extrait de la plante de romarin : Application antibactérienne et à l'électrooxydation de l'hydrazine», Mémoire de Master (2015), Université Abderrahmane Mira Bejaia, Algérie.
- [12] H. Khojasteh, H. Safajou, S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, K. Heydaryan, M. Yazdani, « Economic procedure for facile and eco-friendly reduction of graphene oxide by plant extracts; a comparison and property investigation », Journal of Cleaner Production 229 (2019) 1139e1147
- [13] R.N. Adams, Carbon Paste Electrodes. Analytical Chemistry, 30(9), (1958) 1576.
- [14] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge. Oxford UK, 44(1999)201-204
- [15] A. Bougherra, L. Arada, « Etude d'une électrode modifiée pour la détection d'un acide aminé», Mémoire de Master (2020), Université de Jijel, Algérie.
- [16] P. Fabry, C. Gondran, Capteurs électrochimiques, publié par ellipses, paris, (2008)p 320.
- [17] P. Gründler, «Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers», Springer science& Business Media, (2007) p274.
- [18] S.V. Dzyadevych , V.N. Arkhypova , A.P. Soldatkin , A.V. El'skaya , C. Martelet , N. Jaffrezic-Renault, «Amperometric enzyme biosensors: Past, present and future», IRBM, 29 (2-3)(2008)171-180,
- [19] G. Korotcenkov, « Chemical sensors: Fundamentals of sensing materials», volume1, Momentum Press, (2010)p300.
- [20] I. Hafaid, « Etude physicochimique de capteurs base de nanomatériaux pour des applications biomédicales», Thèse de doctorat(2009), Université INSA de Lyon,Paris.

Références Bibliographiques

- [21] B. Pejic, Roland De Marco, «Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization », *Electrochimica acta*, 51(2006), P 6217-6229
- [22] Guillaume, « Modification de surfaces électrochimiques par des nanoparticules d'or pour la détection de molécules impliquées dans le stress oxydant ». Thèse de doctorat, (2013), l'université de toulouse, France.
- [23] W. Djeghboub, « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation », Mémoire de magistère, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [24] J. M. BROWN. « Molecular Spectroscopy ». Oxford University Press, (1998)45 p.
- [25] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. In Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1945.
- [26] B. WOJTKOWIAK et M. CHABANEL. « Spectrochimie Moléculaire », *Technique et Documentation*, (1977).

CHAPITRE III
RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation des matériaux par analyse infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est utilisée afin de déterminer les groupes fonctionnels formés sur les échantillons d'oxyde de graphène (OG), d'oxyde graphène réduit (OGr) et du composite d'oxyde graphène réduit modifié avec les particules d'Ag (OGr-Ag) en identifiant leurs bandes d'absorption caractéristiques.

L'analyse OG contient des groupes fonctionnels tels que hydroxyle (OH), époxy(O), carbonyle (O) décorés sur son plan basal qui est responsable de l'augmentation de la distance interplanaire alors que sa périphérie est décorée de groupe carboxylique (COO) lorsqu'il est synthétisé par la méthode de Hummer et Offeman [1].

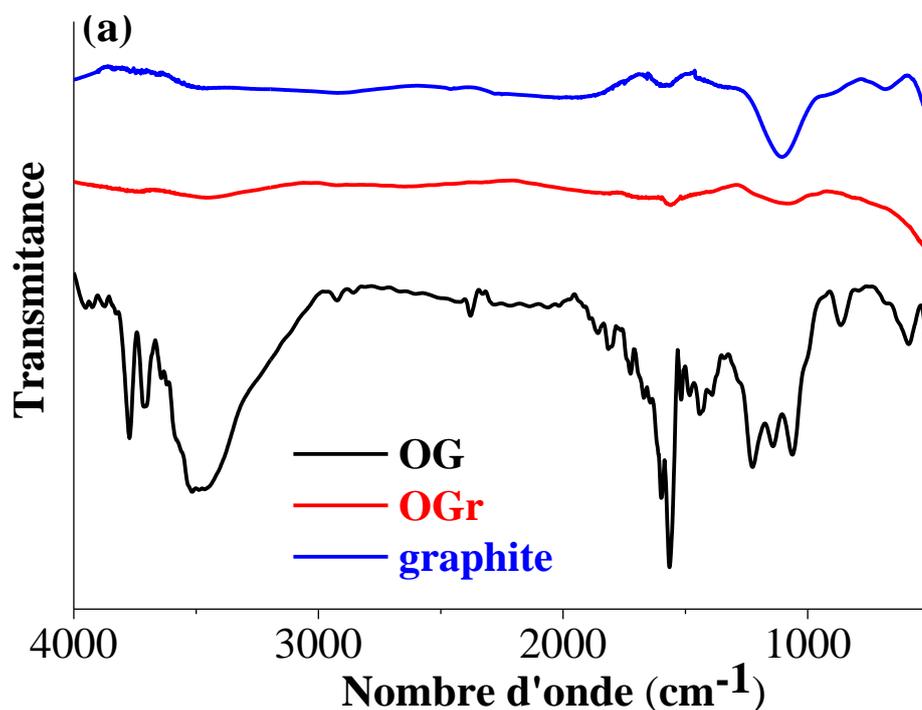
La figure III.1 ((a) et (b)) montre les spectres IR de OG, OGr et du composite OGr-Ag respectivement.

L'analyse de la figure III.1 (a) montre clairement que le spectre d'OG (courbe noire) est pratiquement différent de celui du graphite (courbe bleue). En effet, plusieurs pics apparaissent sur le spectre IR d'OG qui sont centrés à 1056 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} , 1677 cm^{-1} , 2378 cm^{-1} et 3444 cm^{-1} et correspondent à la présence de C–O, C–O–C, C–OH, C=C (vibration squelettique des anneaux de carbone sp^2), les groupes sp hybridés C, C=C (aromatiques) et OH dans l'OG respectivement [2, 3]. Ceci confirme la formation du graphène à partir du graphite par la méthode de Hummer et Offeman.

Pour le spectre d'OGr (figure III.1 courbe rouge), les pics correspondant aux groupes fonctionnels CO, COH, COC et OH ont disparu par rapport à celui d'OG. On attribue les changements observés dans le spectre IR de OGr à l'élimination efficace de ces groupes fonctionnels de GO en utilisant l'extrait aqueux de la plante *Rosmarinus officinalis* [1, 2]. Par conséquent, l'extrait vert est efficace pour la réduction d'OG.

De plus, pour l'échantillon OGr, un pic supplémentaire de faible intensité autour de 1555 cm^{-1} est observé qui est attribué à la présence de groupe amine (NH) [1]. L'origine de ce pic supplémentaire dans OGr peut être attribuée à la fonctionnalisation des couches de graphène par des phytomolécules telles que des protéines, des acides aminés, des flavonoïdes et des composés polyphénoliques présents dans l'extrait aqueux de la plante *Rosmarinus officinalis* [1].

Le spectre IR OGr-Ag montre également un comportement similaire à celui de OGr en termes de diminution de l'intensité des pics associés aux groupes fonctionnels contenant de l'oxygène parallèlement à l'apparition du pic à 2378 cm^{-1} correspondant aux atomes de C hybrides sp , ceci est peut être dû à la fonctionnalisation de la phytomolécule pendant le processus de réduction [4]. On remarque également la réapparition des pics à 1392 cm^{-1} , 1677 cm^{-1} avec des intensités réduites, par rapport au spectre OG, évidemment attribué à l'ancrage des particules d'Ag [5]. Il est rapporté dans la littérature que les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène résiduel sur la surface d'OGr sont devenus plus désoxygénés en agissant comme sites d'ancrage pour les particules d'Ag et facilitent leur dispersion homogène sur les feuilles d'OGr.



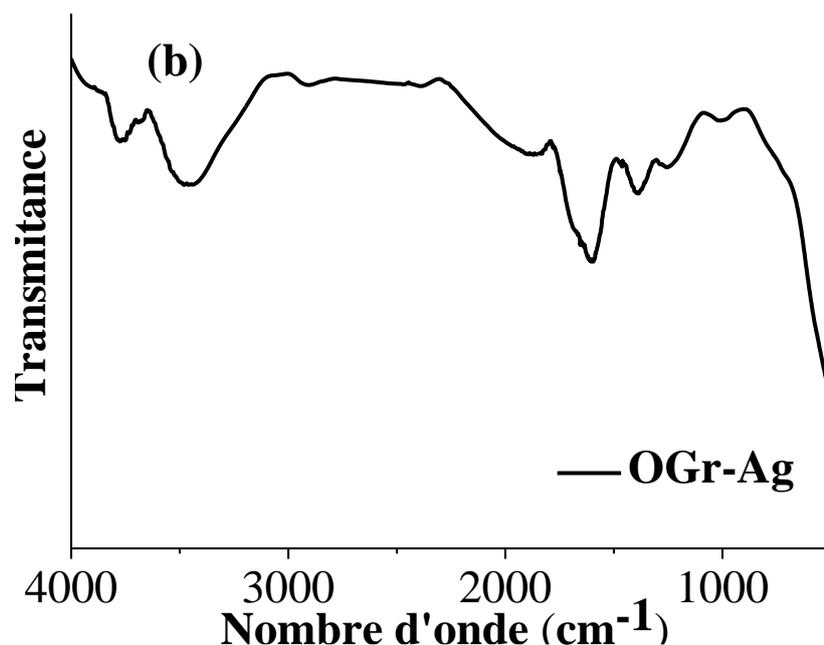


Figure III.1 : Spectres IR (a) d'OG, d'OGr et de graphite, (b) du matériau composite OGr-Ag.

III.2. Application à la détection de pesticide diméthoate

Cette partie est consacrée à l'application des électrodes à pâte de carbone graphite (EPC) modifiées par l'OG (EPC/OG), l'OGr (EPC/OGr) ou le matériau composite OGr-Ag (EPC/ OGr-Ag), comme capteurs électrochimiques pour la détection du pesticide diméthoate (DMT) en milieu tampon phosphate. Il est à signaler que ces électrodes modifiées sont préparées selon le protocole expérimental cité dans le chapitre II. Au départ le matériau d'électrode de travail est testé par la technique voltampérométrique. Après le choix du capteur électrochimique adéquat à la détection du pesticide DMT, différents paramètres expérimentaux seront testés afin de définir les conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleures performances de détection électrochimique de DMT avec le capteur électrochimique optimisé. Une fois ces conditions définies, les performances en détection sont étudiées, avec entre autres la détermination de la limite de détection.

III.2.1. Optimisation des paramètres de détection

III.2.1.1. Matériau d'électrode de travail

Différentes électrodes de travail à pâte de carbone graphite modifiées (EPC, EPC/OG12%, EPC/OGr12% et EPC/OGr-Ag12%) ont été testés dans le milieu électrolytique tampon phosphate (pH = 5,8) contenant 10 μ M en diméthoate, afin d'identifier celle qui présente la meilleure sensibilité pour la détection du DMT. Ces électrodes sont préparées selon le protocole décrit au chapitre II (§II.1.5.c).

La Figure III.2 présente les voltampérogrammes enregistrés sur les électrodes testées dans la gamme de potentiel allant du potentiel abandon jusqu'à 1000 mV à une vitesse de balayage de 8 mV/s.

L'analyse des résultats montre que l'électrode EPC ne présente aucun pic d'oxydation de DIM sur toute la gamme de potentiel balayé (comme le montrent l'encart de la figure III.2), d'où elle n'est pas sensible au DMT. De même, les électrodes EPC/OG et EPC/OGr enregistrent des courants d'oxydation légèrement élevés mais sans l'apparition d'un pic d'oxydation significatif de DMT. Alors qu'un pic d'oxydation plus intense aux alentours de 645 mV_{ECS} avec une intensité de courant de l'ordre de 0,165mA est enregistré sur l'électrode EPC/OGr-Ag. Le matériau composite OGr-Ag est donc le meilleur matériau d'électrode de travail pour la détection du DMT. C'est celui qui présente la plus forte intensité d'oxydation indiquant une amélioration des performances du catalyseur OGr-Ag dans la réaction d'oxydation du DMT. Bien évidemment, l'amélioration de l'activité électrocatalytique observée est liée à la dispersion uniforme des particules métallique d'Ag sur les feuilles d'OGr en fournissant des sites plus actifs sur un réseau conducteur de grande surface de feuilles d'OGr [5].

Ce pic anodique peut correspondre à une oxydation directe du fragment amide du DMT en un groupe alcool. Étant donné qu'aucun pic cathodique n'a été observé lors de l'analyse du voltampérogramme au balayage retour, nous concluons que le processus d'électro-oxydation DMT est irréversible [6].

Parmi ces matériaux, l'électrode EPC/OGr-Ag est le meilleur candidat pour la détection de DMT. Dans ce cas cette électrode sera retenue pour la suite du travail.

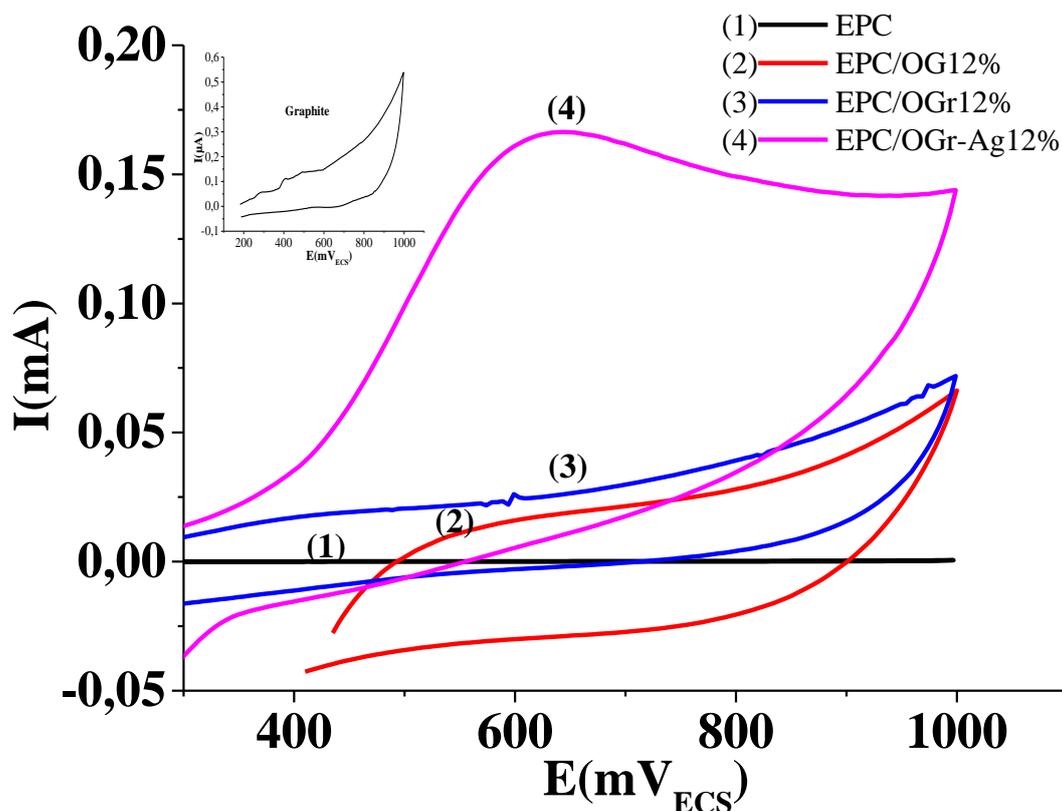


Figure III.2 : Voltampérogrammes de détection de DMT sur différentes électrodes dans la solution tampon phosphate 0,1 M et (pH=5,8), ([DMT] = 10 μ M), V_b =8 mV/s.

III.2.1.2. Teneur en matériaux composite OGr-Ag dans l'électrode EPC

Différentes teneurs en matériau composite OGr-Ag dans l'électrode EPC ont été testées afin de définir la plus efficace pour la détection du DMT dans la solution électrolytique tampon phosphate à pH 5,8 contenant 10 μ M en DMT et pour une vitesse de balayage de 8mV/s.

La figure III.3 montre les voltampérogrammes d'oxydation de diméthoate sur les électrodes à pâte de carbone graphite modifiées, à différentes teneurs en matériau composite OGr-Ag (4%, 6%, 8%, 10%, 12%, 14% et 15%).

Les résultats montrent que le courant d'oxydation de diméthoate augmente avec l'augmentation de la teneur en matériau composite OGr-Ag de 4% jusqu'à 12%. Au de la de cette teneur nous remarquons une diminution du courant d'oxydation de DMT, ceci indique

la réduction de la conductivité de l'électrode en raison de la faible teneur en carbone graphite [7]. Dans ce cas, l'EPC atteint la saturation avec 12% en matériau composite OGr-Ag et le transport de charge est facilité entre la surface de l'électrode modifiée et le DMT. A la lumière de ces résultats, l'électrode optimisée pour la poursuite du travail est EPC/OGr-Ag12%.

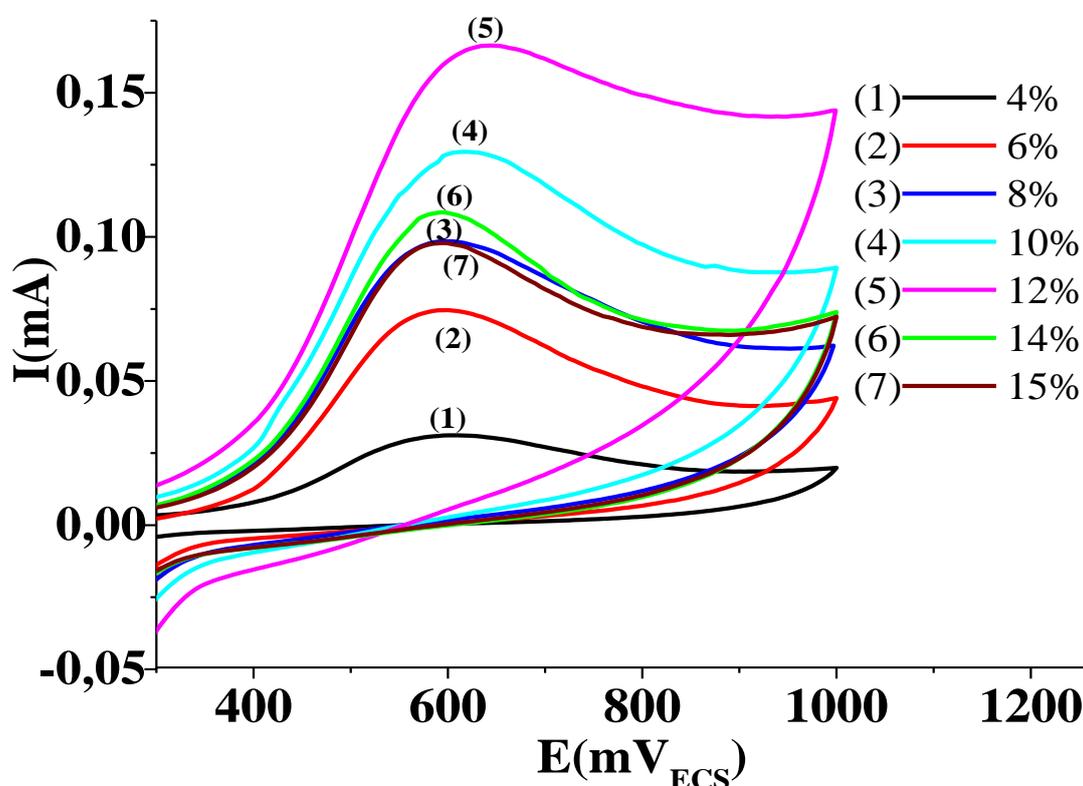
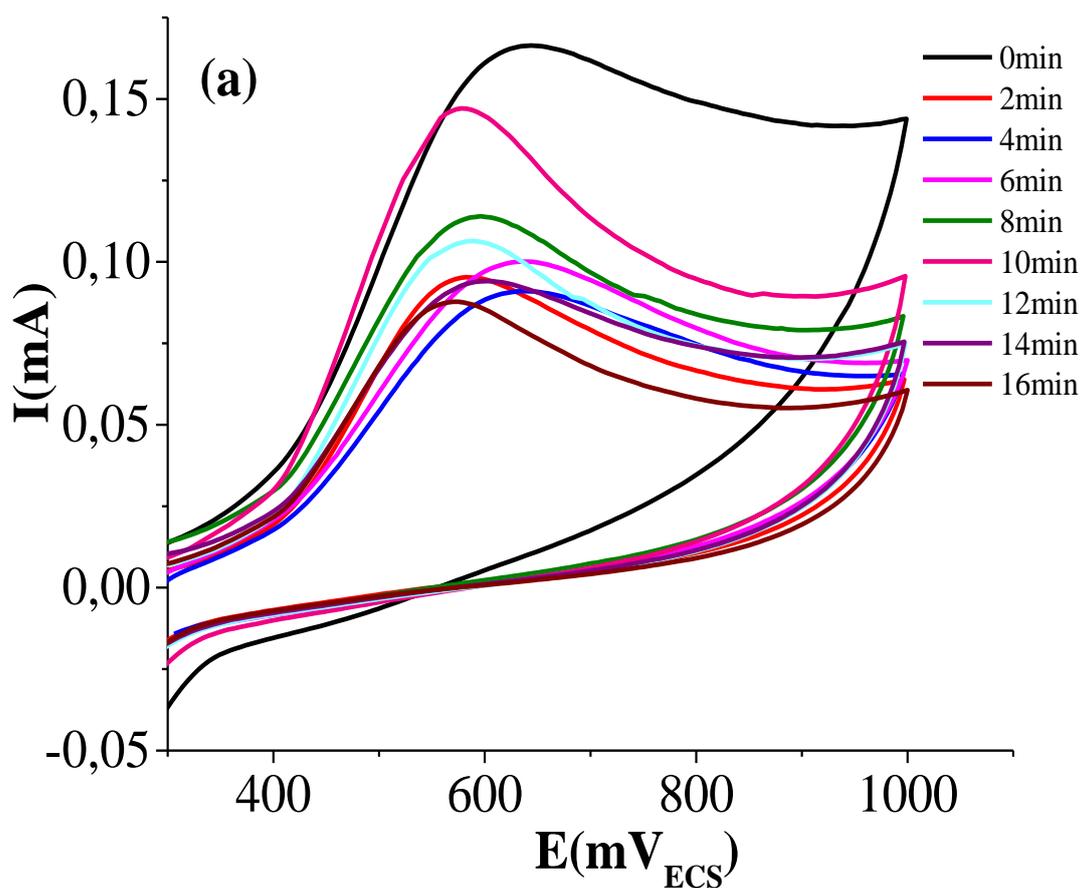


Figure III.3 : Voltampérogrammes de détection de DMT sur électrode EPC modifiée par le matériau composite OGr-Ag à différentes teneurs dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=5,8) contenant 10 μ M en DMT, $V_b = 8mV/s$.

III.2.1.3. Temps d'immersion de l'électrode de travail dans le milieu de détection

Le temps d'immersion de l'électrode de travail dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=5,8) contenant 10 μ M en diméthoate a été également optimisé. En effet, le temps d'immersion est varié de 0 min jusqu'à 16 min pour permettre à la molécule DMT de s'adsorber à la surface de l'électrode de travail, ainsi définir le temps idéal pour la détection de DMT.

De la figure III.4 (a), un pic d'oxydation du DMT est observé pour tous les temps d'immersion imposés. Néanmoins, en terme de courant d'oxydation le plus élevé, l'efficacité de l'électrode est meilleure dès son immersion dans la solution électrolytique. Car l'augmentation du temps d'immersion entraîne une diminution du pic d'oxydation de DMT (figure.4 (b)). Dans ces conditions, les tests de détection de DMT sont lancés dès l'immersion de l'électrode de travail.



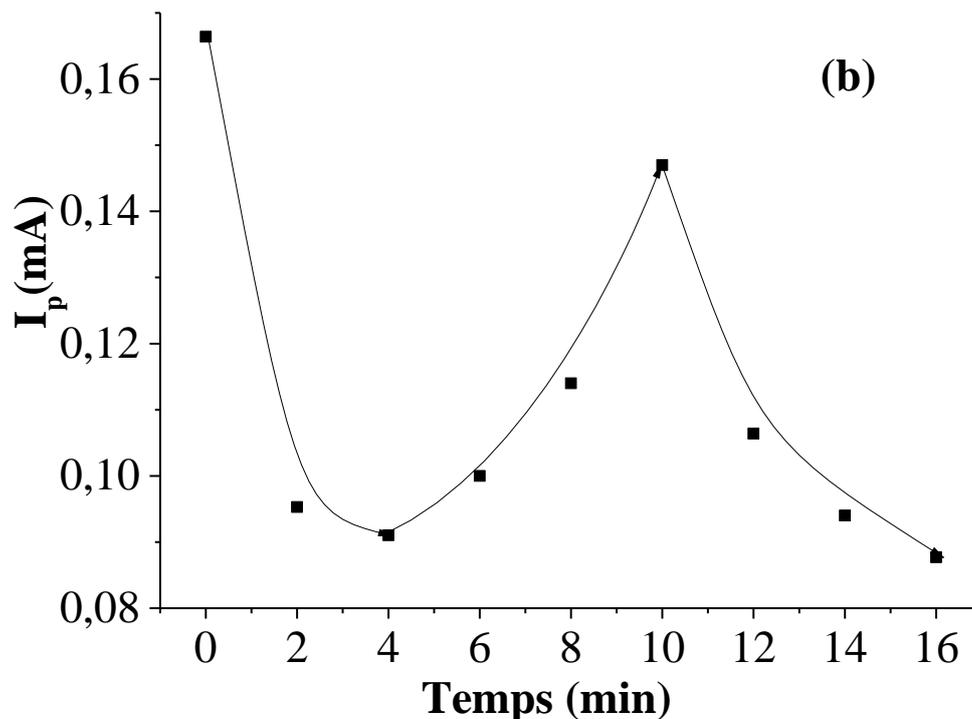


Figure III.4 : Voltampérogrammes de détection de DMT sur l'électrode EPC/ OGr-Ag12% à différents temps d'immersion dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=5,8) contenant 10 μ M en DMT, $V_b = 8$ mV/s.

III.2.1.4. pH de la solution tampon phosphate

Différents pH de la solution tampon phosphate (0,1M) ont été utilisés afin de déterminer le pH le plus adapté pour la détection du DMT. Les tests ont été réalisés par voltamétrie cyclique sur électrode EPC/OGr-Ag12% dans la solution tampon phosphate à un différents pH compris entre 1,9 et 8 en présence de 10 μ M en diméthoate.

Le comportement électrochimique de diméthoate sur la surface de l'électrode EPC/OGr-Ag12% dépend du pH du milieu tampon phosphate (figure III.5).

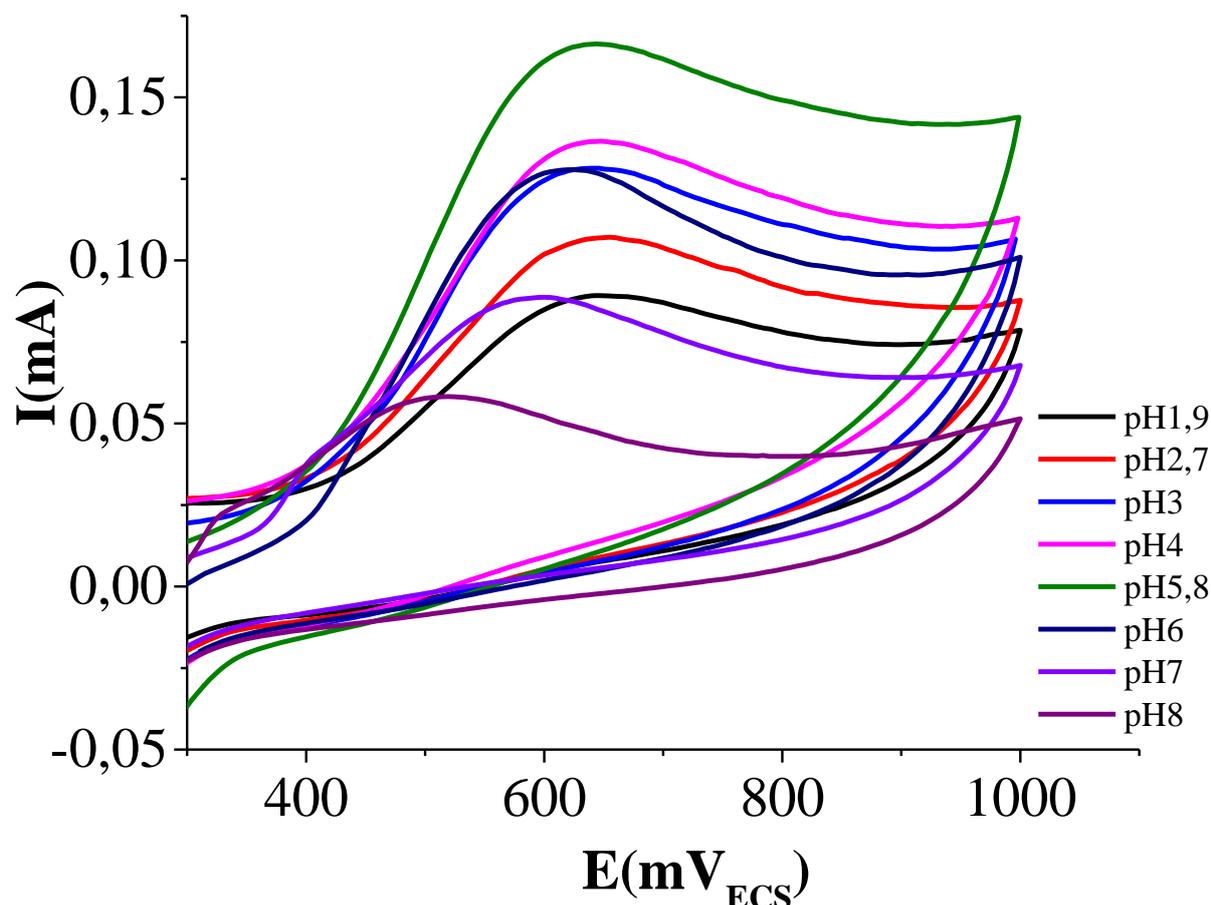


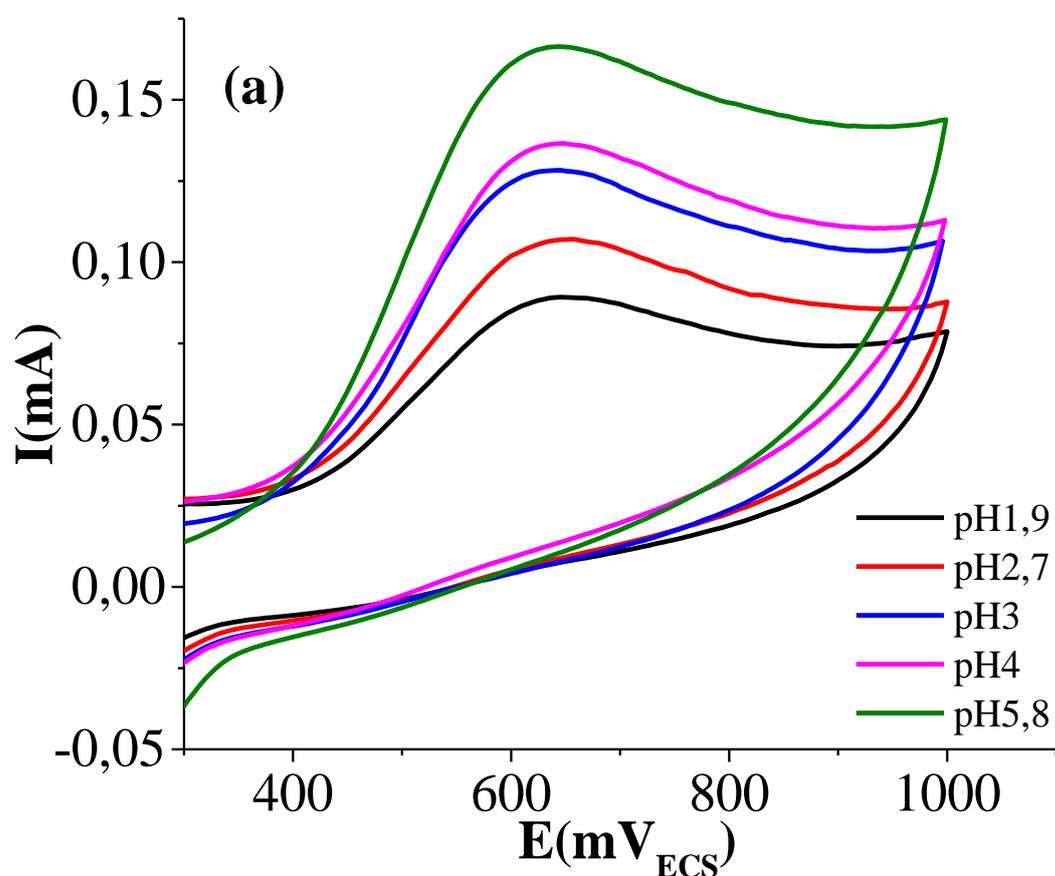
Figure III.5 : Voltampérogrammes d'oxydation de DMT ($10\mu\text{M}$) sur l'électrode EPC/OGr-Ag12%, à différents pH de la solution tampon, $V_b = 8\text{mV/s}$.

D'après les figures III.6 (a) et III.7 (a), un changement significatif du courant du pic d'oxydation de DMT (I_p) est observé à différentes valeurs de pH, se référant à la forte dépendance de l'oxydation du DMT sur le pH de l'électrolyte. Le I_p est amélioré en augmentant la valeur du pH de 1,9 à 5,8, tandis qu'il diminue progressivement aux pH plus élevés. Ainsi le pH optimal de la solution de travail est de 5,8 pour la détection de DMT.

Par ailleurs, le potentiel du pic d'oxydation de DMT se déplace positivement à des valeurs de pH plus alcalines (figure III.6 (b)). Ce décalage positif du potentiel de pic d'oxydation peut être interprété par un encrassement de la surface de l'électrode par les sous-produits d'oxydation de DMT via l'adsorption. En conséquence, plus d'énergie serait nécessaire pour éliminer les impuretés de la surface, donnant lieu au décalage positif observé dans les potentiels du pic d'oxydation [8]. La pente mesurée de la droite linéaire $E_p = f(\text{pH})$

dans les solutions à $\text{pH} \leq 5,8$ (figure III.6 (b)) indique un processus dans lequel le nombre de protons perdus est supérieur à celui des électrons [8].

Tandis que pour des pH allant de 5,8 à 8, tous les potentiels du pic d'oxydation se déplacent vers des valeurs plus négatives. Ceci est le résultat d'une réaction de déprotonation dans le processus d'oxydation qui est accélérée à des valeurs de pH plus élevées [9]. L'équation de régression linéaire pour DMT a été déterminée comme $E(\text{mV}) = -62,82\text{pH} + 1016,63$ ($R^2 = 0,99$). La pente est de $-62,82 \text{ mV pH}^{-1}$ similaire à la valeur théorique de Nernst (-59 mV pH^{-1}), suggérant un processus de transfert d'un nombre égal d'électrons et de protons [8-11].



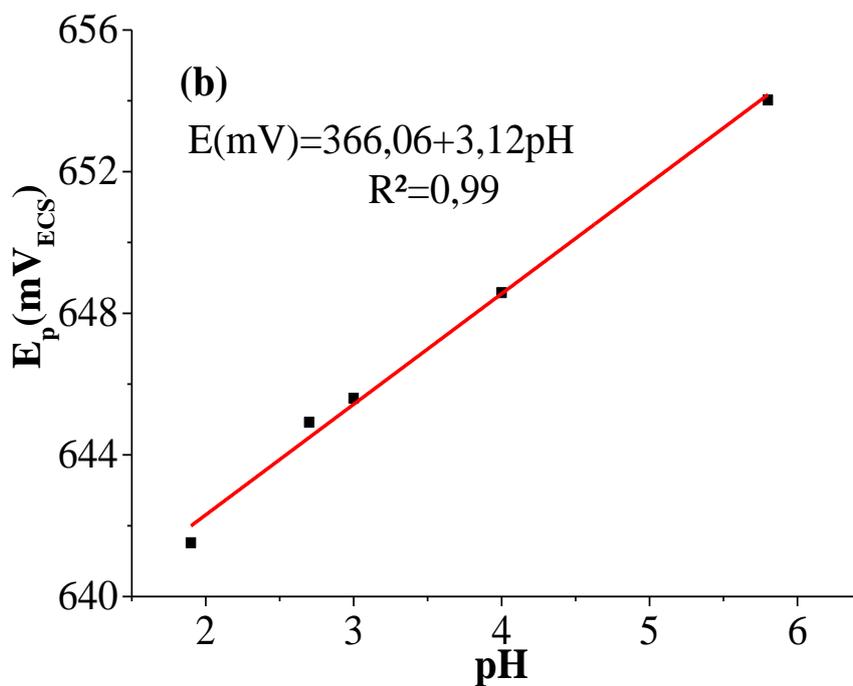
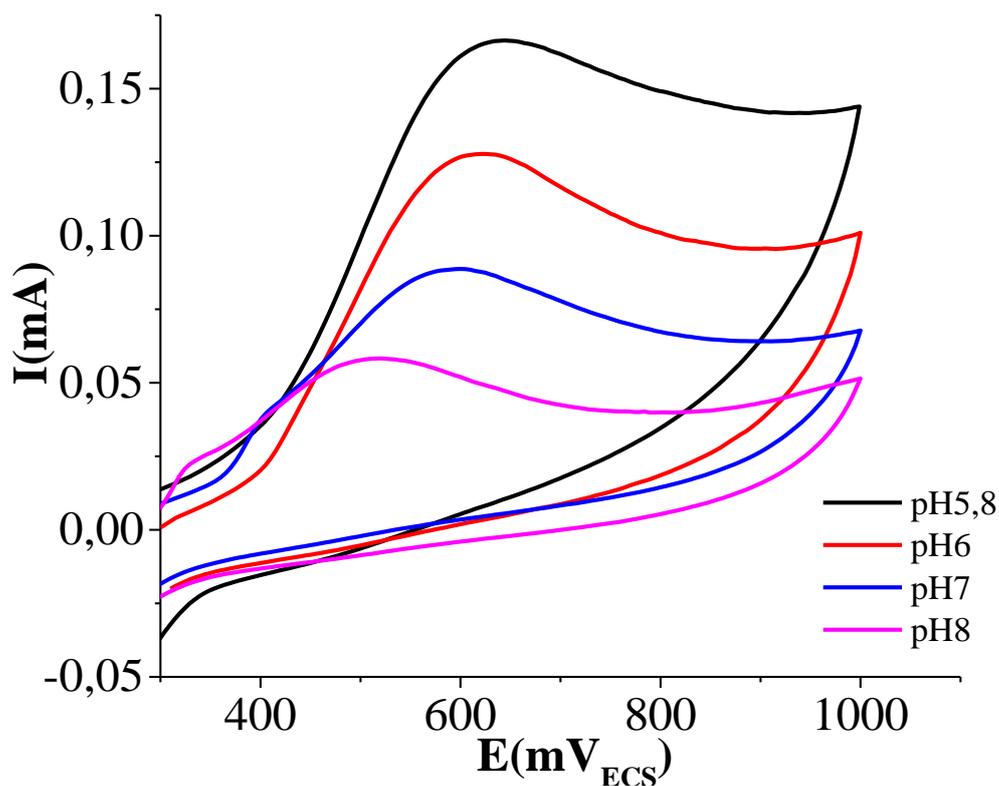


Figure III.6 : (a) voltampérogrammes d'oxydation de DMT (10 μ M) sur l'électrode EPC/OGr-Ag12% à des valeurs de pH croissantes de la solution tampon (1,9-5,8), $V_b = 8\text{mV/s}$
(b) relation linéaire du pic de potentiel d'oxydation avec le pH de la solution tampon.



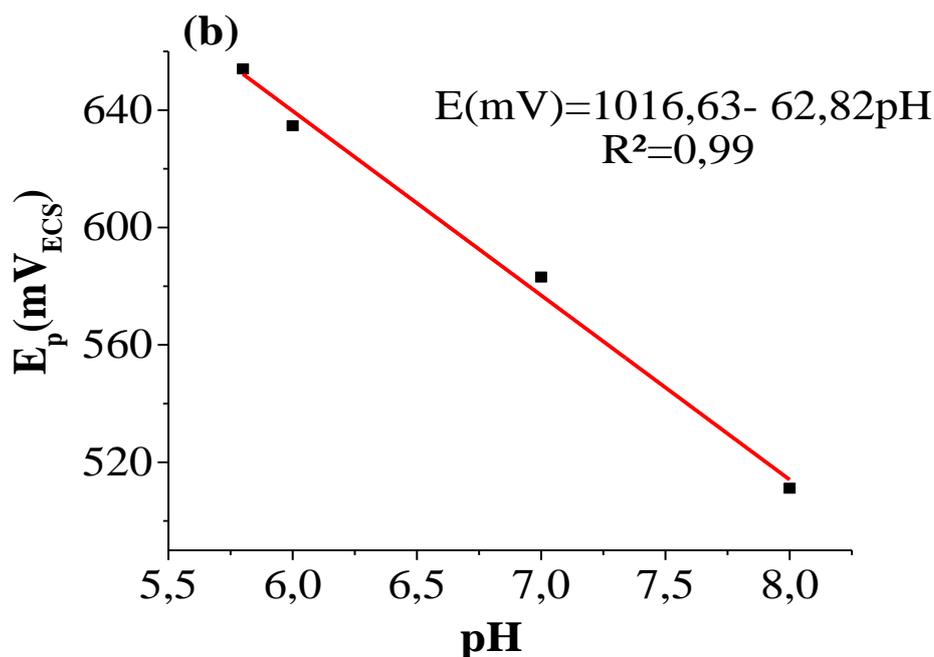


Figure III.7 : (a) voltampérogrammes d'oxydation de DMT (10 μ M) sur l'électrode EPC/OGr-Ag12% à des valeurs de pH croissantes de la solution tampon (5,8 - 8), $V_b = 8\text{mV/s}$ (b) relation linéaire du pic de potentiel d'oxydation avec le pH de la solution tampon.

III.2.2. Courbe d'étalonnage de la détection de DMT

La figure III.8 (a) présente les voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes concentrations (0-10 μ M) dans la solution tampon phosphate (0,1M) à pH=5,8.

En absence de DMT dans le milieu électrolytique ($[\text{DMT}] = 0\mu\text{M}$) aucun pic d'oxydation n'a été enregistré. En présence de DMT à différentes concentrations, on observe l'apparition d'un pic d'oxydation aux alentours de 645mV_{ECS}, qui évolue proportionnellement avec la concentration de DMT.

Le tracé de $I_p = f([\text{DMT}])$ donne deux droites linéaires (figure III.8 (b)). La première droite est obtenue aux faibles concentrations dans l'intervalle de 0,1 à 0,9 μ M avec un coefficient de corrélation $R^2=0.99$. De la pente de cette droite, on détermine la sensibilité de l'électrode qui est de l'ordre de 46,1 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$. De cette droite linéaire, la limitation de détection du capteur est estimée à 0,1026 μM .

La deuxième droite linéaire à faible pente est enregistrée pour des concentrations élevées de DMT allant de 1 μM à 10 μM avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.98$, due probablement à la saturation des sites actif de la surface de l'électrode de travail.

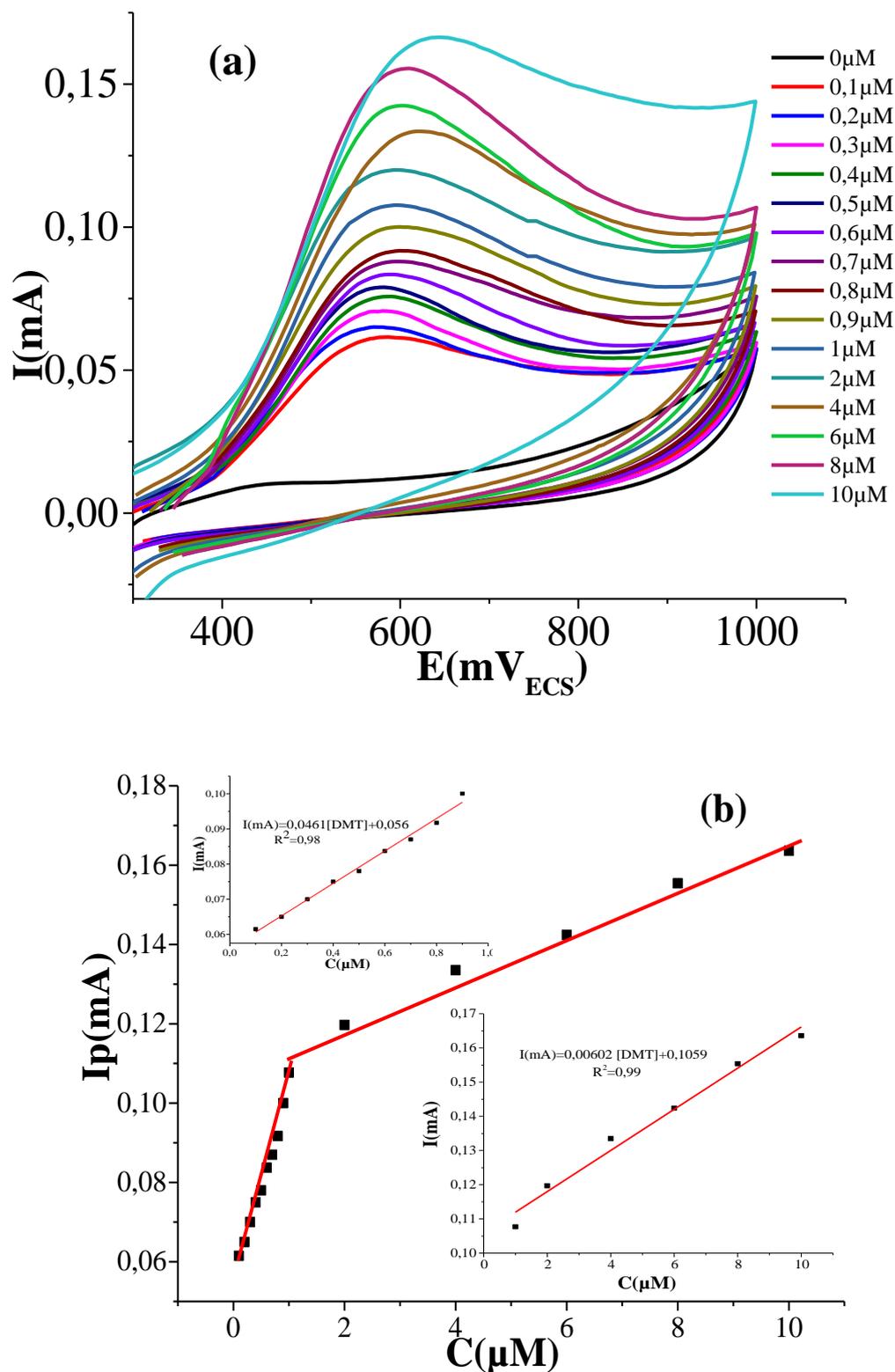
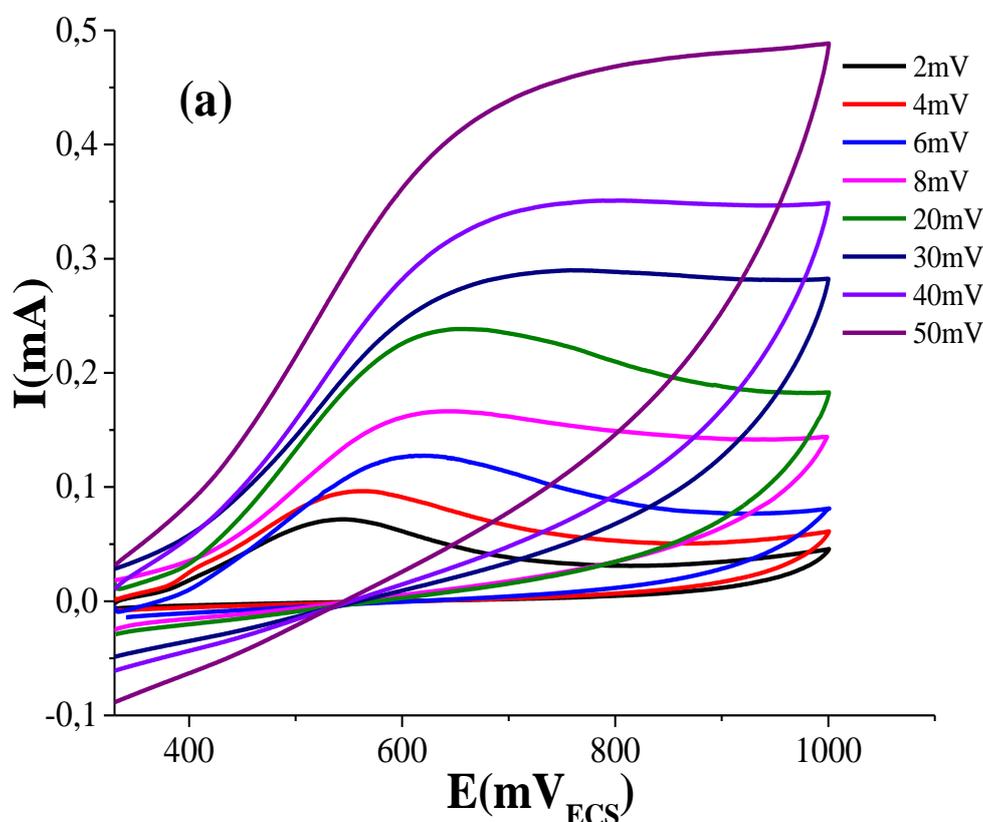


Figure III.8 : (a) Voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes concentrations sur l'électrode EPC/OGr-Ag12% dans la solution tampon à pH = 5,8, $V_b = 8\text{mV/s}$ (b) relation linéaire du pic de courant d'oxydation avec la concentration de DMT.

III.2.3. Effet de la vitesse de balayage vis-à-vis de l'oxydation de diméthoate

L'effet de la vitesse de balayage sur les propriétés de détection de l'électrode de travail, a été étudié et montré en figure III.9 (a). Un déplacement positif du potentiel du pic d'oxydation (E_p) est observé avec une vitesse de balayage croissante de 2 à 50 mV s^{-1} , indiquant la nature irréversible du processus d'oxydation. Les résultats présentés dans la figure III.9 (b) révèlent une augmentation linéaire de I_p de DMT avec la racine carrée des vitesses de balayage ($v^{1/2}$) ainsi que le déplacement des potentiels de pic d'oxydation vers des valeurs plus positives. Une relation linéaire entre I_p et $v^{1/2}$ est observée ($I_p = 0,059v^{1/2} + 0,0133$ avec ($R^2 = 0,98$)), démontrant que le processus d'électrode est contrôlé par diffusion [6].

D'autre part, la dépendance de la linéarité de $\log I_p$ sur le $\log v$ avec une pente de 0,54 est obtenue (figure III.9 (c)) et un coefficient de corrélation $R^2 = 0,99$. D'après la valeur de cette pente, le processus d'oxydation du DMT sur EPC/OGr-Ag12% est contrôlé par une diffusion pure [6].



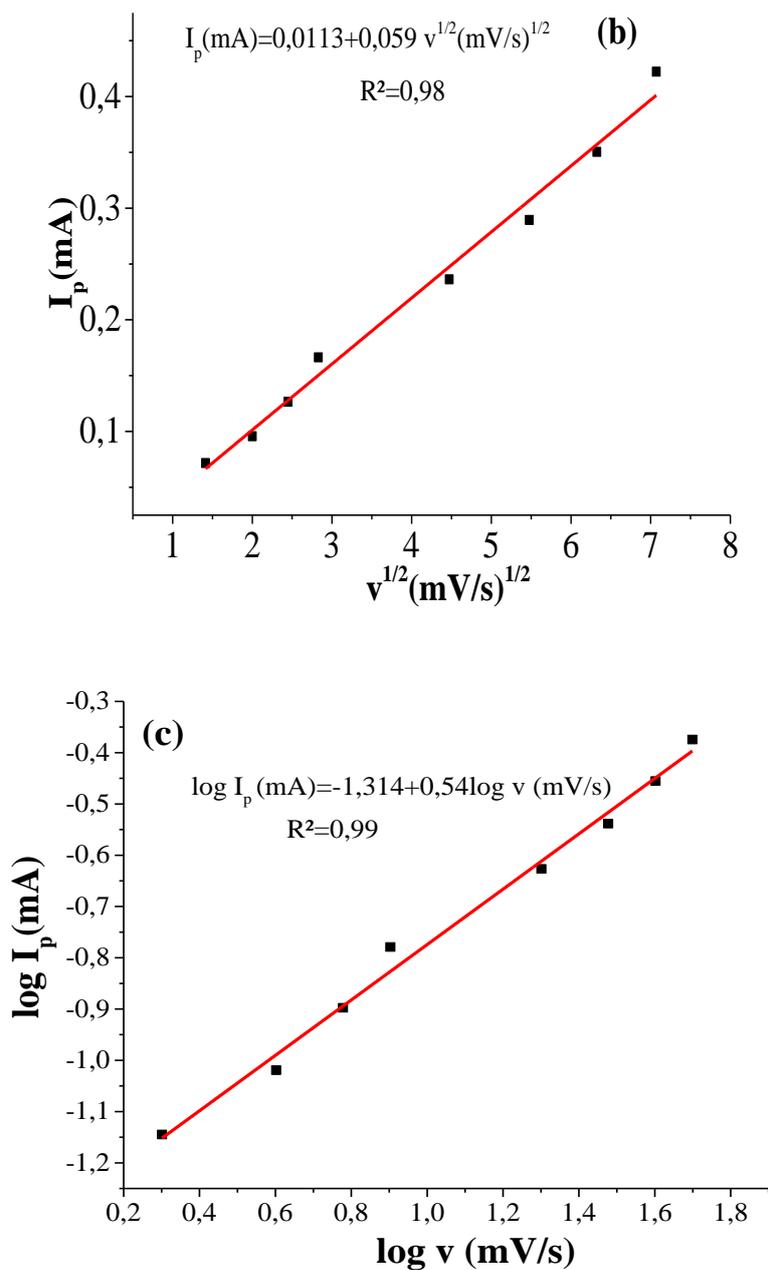


Figure III.9 : (a) Voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes vitesses de balayage sur l'électrode EPC/OGr-Ag12% dans la solution tampon à pH = 5,8, [DMT] = 10 μ M (b) relation linéaire du $I_p = f(v^{1/2})$ (c) $\log I_p = f(\log v)$.

Références Bibliographiques

- [1] P. Chettri, V.S. Vendamani, A. Tripathi, A. P. Pathak, A. Tiwari, «Self assembly of functionalized graphene nanostructures by one step reduction of grapheme oxide using aqueous extract of *Artemisiavulgaris*», *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 221–229.
- [2] Y. Wang, Z. Shi, J. Yin, « Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of grapheme oxide in tea solution and its biocomposites », *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1127–1133.
- [3] W. Wan, Z. Zhao, H. Hu, Y. Gogotsi, J. Qiu, « Highly controllable and green reduction of grapheme oxide to flexible graphene film with high strength », *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4797–4803.
- [4] P.Chettri, V.S. Vandamani, A. Tripathi, M.K. Sing, A. P. Pathak, A. Tiwari, «Green synthesis of silver nanoparticle-reduced grapheme oxide using *Psidiumguajava* and its application in SERS for the detection of methylene blue», *Appl. Surf. Sci.*406(2017)312-318.
- [5] S. Kumar, M. Mahajan, R. Singh, A. Mahajan, « Silver nanoparticles ancho redreduced grapheme oxide for enhanced electrocatalytic activity towards methanol oxidation », *Chem. Phys. Lett.* 693(2018)23–27.
- [6] R. Elshafey, G. F. Abo-Sobehy, A-E. Radi, « Grapheneoxide/graphene quantum dots: A platform for probingds-DNAdimethoate interaction and dimethoate sensing » *J. Electroanal. Chem.* 899(2021) 115678 (11pages).
- [7] F. Tennah, « Conception d'une nouvelle électrode modifiée a base de composite graphite-magnhite en vue de la détection des métaux lourds a l'état de traces (plomb et cadmium) », *PhDThesis*, 2018.
- [8] B. J. Matsoso, B. K. Mutuma, C. Billing, K. Ranganathan, T. Lerotholi, G. Jones, N. J. Coville, «Investigating the electrochemical behaviour and detection of uricacid on ITO electrodes modified with differently doped N-graphene films », *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 160–168.

Références Bibliographiques

[9] E. Ergün, S. Kart, D. K. Zeybek, B. Zeybek, «Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid and uric acid using poly(glyoxal-bis(2-hydroxyanil)) modified glassy carbon electrode», *Sens. Actuator B-Chem.* 224 (2016) 55–64.

[10] Z. Liang, H. Zhai, Z. Chen, H. Wang, S. Wang, Q. Zhou, X. Huang, « A simple, ultrasensitive sensor for gallic acid and uric acid based on gold microclusters/sulfonate functionalized grapheme modified glassy carbon electrode», *Sens. Actuator B-Chem.* 224 (2016) 915–925.

[11] Y. Temerk, H. Ibrahim, « A new sensor based on In doped CeO₂nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid in biological fluids », *Sens. Actuator B-Chem.* 224 (2016) 868–877.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre étude est de développer une synthèse verte d'un matériau composite de l'oxyde de graphène réduit modifié par des particules métalliques d'argent (OGr-Ag) par action de l'extrait de la plante romarin, et son application à la détection du pesticide diméthoate (DMT).

En premier lieu, on s'est d'abord intéressé à la préparation de l'extrait de romarin par la méthode d'extraction à reflux dans l'eau.

D'autre part, cette étude est consacrée à la synthèse de l'oxyde de graphène, nous avons à cet effet utilise la méthode de Hummer modifiée. Ensuite cet extrait a été utilisé en tant que réducteur des ions métalliques d'argent et de l'oxyde de graphène simultanément dans le milieu aqueux.

Les tests de détection du pesticide DMT sont réalisés par le biais de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le matériau composite OGr-Ag.

Ainsi, nous avons déterminé les conditions optimales de synthèse en relation avec la détection du diméthoate.

En effet, une meilleure détection est enregistrée dans les conditions suivantes :

1. pH de la solution tampon phosphate 0,1M = 5,8
2. une teneur massique en matériau composite OGr-Ag de 12%
3. Un temps d'immersion de 0min.
4. Une concentration de 10 μ M en DMT dans la solution tampon phosphate 0,1M

Il a été montré que dans le domaine des pH acides, le potentiel du pic d'oxydation de DMT se déplace positivement. Ce décalage positif du potentiel de pic d'oxydation peut être interpréter par un encrassement de la surface de l'électrode par les sous-produits d'oxydation de DMT via l'adsorption. En conséquence, plus d'énergie serait nécessaire pour éliminer les impuretés de la surface, donnant lieu au décalage positif observé dans les potentiels du pic d'oxydation. La pente 3,12 mesurée de la droite linéaire $E_p = f(\text{pH})$ dans les solutions à $\text{pH} \leq 5,8$ indique un processus dans lequel le nombre de protons perdus est supérieur à celui des électrons.

Dans le cas où les pH sont de 5,8 à 8, tous les potentiels du pic d'oxydation se déplacent vers des valeurs plus négatives. Ceci est le résultat d'une réaction de déprotonation dans le processus d'oxydation qui est accélérée à des valeurs de pH plus élevées.

CONCLUSION GENERALE

L'équation de régression linéaire pour DMT a été déterminée comme $E \text{ (mV)} = -62,82 \text{ pH} + 1016,63$ ($R^2 = 0,99$). La pente est de $-62,82 \text{ mV pH}^{-1}$ similaire à la valeur théorique de Nernst (-59 mV pH^{-1}), suggérant un processus de transfert d'un nombre égal d'électrons et de protons.

Aussi, la cinétique des réactions d'oxydation de DMT, notamment l'effet de la concentration de DMT et la vitesse de balayage sur leur activité électrocatalytique a été également étudiée par la technique de voltammétrie cyclique électrochimiques.

Les pics d'oxydation de DMT évoluent proportionnels avec leurs concentrations. Ainsi, le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de DMT dans l'intervalle allant de $0 \text{ }\mu\text{M}$ à $10 \text{ }\mu\text{M}$ avec une sensibilité de l'électrode qui est de l'ordre de $46,1 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ et une limite de détection de $0,1026 \mu\text{M}$.

L'effet de la vitesse de balayage sur les propriétés de détection de l'électrode de travail est vérifié. D'après les résultats obtenus, un déplacement positif du potentiel du pic d'oxydation (E_p) avec l'accroissement de la vitesse de balayage indique que la nature irréversible du processus d'oxydation. Aussi, une augmentation linéaire de I_p de DMT avec la racine carrée des vitesses de balayage ($v^{1/2}$) ainsi que le déplacement des potentiels de pic d'oxydation vers des valeurs plus positives sont trouvés. Cette relation linéaire démontre que le processus d'électrode est contrôlé par diffusion.

D'autre part, la dépendance de la linéarité de $\log I_p$ sur le $\log v$ avec une pente de 0,54 fait état d'un processus d'oxydation du DMT sur EPC/OGr-Ag12% contrôlé par une diffusion pure.

Finalement, l'électrode de travail EPC/OGr-Ag12% est un bon candidat pour la détection du pesticide DMT.

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, mais en perspectives, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude par l'utilisation de la microscopie électrique à balayage (MEB) et à transmission (MET) afin de mettre en évidence la forme nanométrique de matériau composite synthétisé. Il est également souhaitable d'étendre l'étude des tests de la détection à d'autres pesticides ainsi que à l'étude du mécanisme et de la cinétique de la détection du pesticide DMT.

RESUME

Le but de ce travail est consacré à la synthèse verte d'un nouveau matériau composite d'oxyde graphène réduit modifié par des particules métalliques d'argent (OGr-Ag) en présence de l'extrait aqueux de la plante romarin. Ce dernier est utilisé comme réducteur et stabilisant. Ce matériau composite OGr-Ag modifiant l'électrode à pâte de carbone (EPC/OGr-Ag) est appliqué comme capteur électrochimique pour la détection du pesticide diméthoate (DMT). Cette détection est réalisée par la voltammétrie cyclique, ainsi plusieurs paramètres influençant ont été optimisés. D'après les résultats obtenus, l'électrode de travail EPC/OGr-Ag est un bon candidat pour la détection du pesticide DMT.

Mots clés : pesticide, diméthoate (DMT), romarin, électrode à pâte de carbone (EPC), carbon graphite (CG), capteur électrochimique, oxyde graphène réduit (OGr), Argent (Ag).

Abstract

The purpose of this work is devoted to the green synthesis of a new composite material of reduced graphene oxide modified by metallic particles of silver (rGO-Ag) in the presence of the aqueous extract of the rosemary plant. The latter is used as a reducer and stabilizer. This composite material rGO-Ag modifying the carbon paste electrode (CPE/rGO-Ag) is applied as an electrochemical sensor for the detection of the pesticide dimethoate (DMT). This detection is achieved by cyclic voltammetry, so several influencing parameters have been optimized. Based on the results obtained, the CPE/rGO-Ag work electrode is a good candidate for the detection of the DMT pesticide.

Keywords: pesticide, dimethoate (DMT), rosemary, carbon paste electrode (EPC), electrochemical sensor, carbon graphite (CG), graphene oxide (OG), reduced graphene oxide (OGr), silver (Ag).