

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

DJOUADOU Malika & BALIT Thanina

Thème :

Elaboration d'un matériau composite à base d'oxyde de graphène réduit modifié par des particules métalliques de cuivre en présence d'un extrait de plante: Application à l'électro-détection des pesticides

Soutenue le 03/07/2023 Devant le jury composé de:

Nom et Prénom	Grade		
M ^{me} D.OUKIL	Professeur	Université de Bejaïa	Présidente
M ^{me} K.AOUDIA	MCA	Université de Bejaïa	Examinatrice
M ^{me} R.AITOUT	Professeur	Université de Bejaïa	Encadrante
M ^{me} C.KHELIFI	Doctorante	Université de Bejaïa	Co-Encadrante

Année Universitaire: 2022-2023

Remerciements

Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude envers le Très-Haut pour nous avoir accordé la force et la patience nécessaires afin de mener à bien ce travail de fin d'étude.

Nos remerciements les plus sincères vont au Professeur AITOUT Razika, notre encadrante principale, pour sa supervision attentive de ce mémoire et ses conseils éclairés tout au long de ces derniers mois. Sa précieuse expertise et son dévouement sans faille nous ont permis de plonger dans l'univers captivant des capteurs électrochimiques.

Nous tenons également à exprimer notre profonde reconnaissance envers notre co-encadrante, KHELIFI Cylia, pour sa contribution précieuse à ce travail. Ses conseils avisés et son soutien constant ont grandement enrichi notre recherche.

Ce travail est réalisé au laboratoire D'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia. Nous tenons à remercier la directrice du laboratoire Pr. D.OUKIL pour avoir fournie un environnement propice à notre travail. Nous souhaitons également adresser nos remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire plus précisément Madame HIBER Laldja, l'Ingénieur du laboratoire, ainsi qu'à nos collègues.

Nous remercions vivement les membres du jury qui nous honorent en jugeant notre mémoire de Master. Nos plus vifs remerciements vont à M^{me} D. OUKIL qui nous a honorées de présider le jury de ce mémoire. Nous exprimons toute notre gratitude à M^{me} K. AOUDIA pour avoir acceptée de juger ce travail et faire partie de ce jury en qualité d'examinatrice. Qu'elles trouvent ici l'expression de notre entière reconnaissance.

Nous remercions chaleureusement nos familles DJOUADOU et BALIT pour leur soutien et leur confiance inconditionnels. Votre éducation précieuse est une source de fierté pour nous.

Nous sommes conscientes que ce travail ouvre la voie à de nouvelles perspectives de recherche, et nous sommes impatients d'explorer davantage ce domaine passionnant des capteurs électrochimiques dans nos futurs travaux.

Que tous ceux qui ont contribué à cette réussite soient remerciés du fond du cœur.

Dédicace

À mes chers parents, DJOUADOU Mohand ou Chaabane et YAKOUBI Rezika, pour votre amour et votre soutien inconditionnels.

À mon frère regretté, Hocine, qui m'a enseigné les premières lettres et a allumé en moi la passion de l'apprentissage.

À ma chère petite sœur bien-aimée Safia.

À mon frère Said, sa femme Nissa, ainsi qu'à leurs enfants Hocine et Yanis, pour leur soutien constant.

À mon époux bien-aimé, BENYAHIA Salim, ainsi qu'à ma belle-famille, pour leur soutien précieux.

À mes cousines Karima, Nora, Kahina, pour leur amitié et leur encouragement.

À mes chères Samia et Aicha, pour leur présence et leur soutien.

À mon amie Halima, pour son amitié sincère.

À mon encadrante, Mme R. AITOUT, pour son encadrement attentif.

À Mme KHELIFI Cylia, pour son soutien continu, et pour la beauté de son âme.

À toutes les personnes mentionnées, ainsi qu'à celles qui ont contribué de près ou de loin à ce mémoire, je vous suis infiniment reconnaissante.



Malika.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes Parents

Ma plus grande fierté

Pour leurs encouragements, leurs conseils et

Leurs sacrifices dont ils font toujours prouvent

J'espère que vous trouvez dans ce travail ma profonde reconnaissance

Et mon grand amour.

A mes deux frères

Qui ont cru en moi, m'ont encouragé et

m'ont donné la force d'aller jusqu'au bout.

A toutes mes amies

Et

A toute ma famille

Et

A mes deux encadrantes

Et pour chaque personne qui m'a encouragé

Durant toutes mes années

universitaires.

THANINA



Liste des figures

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1 : principe d'un capteur.....	11
Figure I.2 : Structure cristalline de certains allotropes de l'élément carbone : (a) diamant ; (b) graphite ; (c) fullerène C60 ; (d) nanotube de carbone et (e) graphène.....	18
Figure I.3 : Les méthodes de synthèse du graphène.....	19
Figure I.4 : Les étapes de l'exfoliation chimique.....	20

CHAPITRE II

Figure II.1 : <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	29
Figure II.2 : Etapes de préparation de la plante de romarin.....	29
Figure II.3 : Schéma de l'opération de l'extraction à reflux dans l'eau.....	30
Figure II.4 : Montage de filtration sous vide.....	30
Figure II.5 : Formule chimique de Diméthoate.....	33
Figure II.6 : Cellule électrochimique.....	35
Figure II.7 : Electrode de référence.....	35
Figure II.8 : Une électrode en cours de réalisation.....	36
Figure II.9 : schémas du dispositif expérimental.....	37
Figure II.10 : Dispositif électrochimique Volta Master (VM1) utilisé.....	37
Figure II.11 : Dispositif électrochimique AUTOLAB.....	38
Figure II.12 : spectromètre FTIR utilisé.....	39
Figure II.13 : diffractomètre aux rayons X utilisé.....	40

CHAPITRE III

Figure III.1 : Spectres IR : (a) d'OG et OGr, (b) du matériau composite OGr-Cu.....	43
--	----

Figure III.2 : Diffractogramme de diffraction de rayons X du matériau composite OGr-Cu...	44
Figure III.3 : Voltampérogrammes d'Oxydation de diméthoate sur différentes électrodes dans la solution tampon acétate 0,1M et (pH= 3,6), [DMT] =1 μ M, v_b = 8mV.s ⁻¹	46
Figure III.4: Voltampérogrammes d'oxydation de diméthoate sur l'électrode EPC/OGr-Cu6% dans la solution tampon acétate 0,1M et (pH= 3,6) en absence blanc et en présence de 1 μ M de DMT, v_b =8mV.s ⁻¹	47
Figure III.5 : Voltampérogrammes d'oxydation de DMT sur l'EPC modifiée par le matériau composite OGr-Cu à différentes teneurs dans la solution tampon acétate 0,1M et (pH= 3,6), [DMT] =1 μ M, v =8mV.s ¹	48
Figure III.6: (a) Voltampérogramme d'oxydation de DMT (1 μ M) sur l'électrode EPC/OGr-Cu6%, dans la solution tampon acétate à différents pH, v_b =8mV.s ⁻¹ . (b) relation linéaire du potentiel du pic d'oxydation avec pH de la solution tampon acétate.....	49
Figure III.7 :(a) Voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes vitesses de balayage sur l'électrode EPC/OGr-Cu6% dans la solution tampon à pH 3,6, [1 μ M] (b) relation linéaire du I_p =f ($v^{1/2}$), (c) log I_p =f (log v).....	51
Figure III.8 : (a), (b) et (c) : Voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes concentrations sur l'électrode EPC/OGr-Cu 6% dans la solution tampon à pH = 3,6, v_b = 8mV.s ⁻¹ . (a'), (b') et (c') : relation linéaire du pic de courant d'oxydation avec la concentration de DMT.....	53

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau II.1: Volumes des solutions d'acétate de sodium et d'acide acétique à différents pH.

Tableau II.2: Pourcentage du CG, paraffine et OGr-Cu utilisés lors de la préparation des électrodes de travail.

Liste des abréviations

2D : deux dimensions.

Cu : cuivre.

CL : chromatographie en phase liquide.

CG : chromatographie en phase gazeuse.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.

Co : cobalt.

OGr-Cu : oxyde de graphène réduit avec des particules métalliques de cuivre.

OG : oxyde de graphène.

DRX : Caractérisation par diffraction des rayons X.

DMT : Diméthoate.

E : potentiel.

ENH : électrode normale à hydrogène.

ECS : électrode au calomel saturé.

EPC : électrode à pate de carbone.

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

GPES : General Electrochemical system.

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance.

Ir : iridium.

I : intensité de courant.

KBr : bromure de potassium.

Ni : nickel.

n : nano

μM : micro molaire

V : volte

mV : milli volte

M : concentration molaire

s: seconde

OG : d'oxyde de graphène

OGr : d'oxyde de graphène réduit.

Pt : platine.

Ru : ruthénium.

SiC : silicium.

v_b : vitesse de balayage

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Définition des pesticides.....	5
I.2. Composition des pesticides	5
I.2.1. Matière active :	5
I.2.2. Adjuvant :	5
I.3. Classification des pesticides	6
I.3.1. Premier système de classification	6
I.3.1.1. Herbicides.....	6
I.3.1.2. Fongicides.....	6
I.3.1.3. Insecticides	6
I.3.2. Deuxième système de classification.....	7
I.3.2. 1. Organochlorés	7
I.3.2. 2. Organophosphorés	7
I.3.2. 3. Carbamates	7
I.3.2.4. Pyréthriinoïdes	8
I.3.2. 5. Les Triazines.....	8
I.3.2. 6. Les urées substituées	8
I.4. Avantages et inconvénients de l'utilisation des pesticides.....	8
I.4.1. Avantages des pesticides	8
I.4.2. Inconvénients des pesticides	9
I.4.2.1. Problèmes écologique	9
I.4.2.2. Préoccupations sanitaires	9
I.5. Détection des pesticides.....	10
I.6. Détection par capteurs	10
I.6.1. Capteurs électrochimiques.....	12

I.6.2. Caractéristiques d'un capteur.....	12
I.6.2.1. Linéarité :.....	12
I.6.2.2. Sensibilité	12
I.6.2.3. Etendue de mesure	13
I.6.2.4. Précision	13
I.6.2.5. Justesse	13
I.6.2.6. Fidélité.....	13
I.6.2.7. Temps de réponse/Rapidité	13
I.6.3. Types de capteurs électrochimiques.....	13
I.6.3. 1. Transducteurs potentiométriques	13
I.6.3. 2. Transducteurs impédancemétriques.	14
I.6.3. 3. Transducteurs conductimétriques	14
I.6.3. 4. Transducteurs Ampérométriques	14
I.7. Electrodes chimiquement modifiées (ECMs)	15
I.7.1. Propriétés des électrodes chimiquement modifiées	15
I.7.2. Electrodes chimiquement modifiées utilisant des matériaux bidimensionnels	16
I.7.3. Matériaux d'électrodes	16
I.8. Généralités (Graphite/Graphène).....	17
I.8.1. Graphite	17
I.8.2. Graphite au graphène	17
I.8.3. Synthèse du graphène.....	19
I.8.3.1. L'approche descendante (top down)	19
I.8.3.2. L'approche ascendante (Bottom up) :	20

CHAPITRE II :

CONDITIONS EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDES

II. 1. CONDITIONS EXPERIMENTALES	28
---	-----------

II.1.1. Romarin et préparation de l'extrait	28
II.1.2. Synthèse de l'Oxyde de Graphène :.....	30
II.1.3. Synthèse du matériau composite d'oxyde de graphène réduit (OGr) modifiée par les particules métalliques de Cu (OGr-Cu) en présence de l'extrait aqueux de la plante romarin.....	31
II.1.4. Milieu de détection du pesticide diméthoate.	33
II.1.5. Cellule électrochimique à trois électrodes	34
a) Electrode de référence.....	35
b). Contre électrode (Electrode auxiliaire)	36
c).Electrode de travail	36
II.2. Dispositif électrochimique utilisé	37
II.3. Méthodes expérimentales d'étude.....	38
II.3.1. Méthodes électrochimique - Voltammétrie cyclique	36
II.3.2. Méthodes d'analyses.....	39
II.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)	39
II.3.2.2. Diffractomètre des rayons	40

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation des matériaux.....	42
III.1.1. Caractérisation par analyse infrarouge (IR)	42
III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	43
III.2. Application à la détection du pesticide diméthoate (DMT)	44
III.2.1. Optimisation des paramètres de détection	44
III.2.1.1. Effet des matériaux modifiant l'électrode de travail	44
III.2.1.2. Effet de la teneur en matériau composite OGr-Cu dans l'électrode à pâte de carbone (EPC).....	47
III.2.1.3. Effet de la variation du pH de la solution tampon acétate	48

III.2.1.4. Effet de la vitesse de balayage vis-à-vis de l'oxydation de diméthoate	49
III.2.2. Courbe d'étalonnage de la détection de DMT	51

Conclusion

Conclusion.....	56
-----------------	----

Introduction Générale

Introduction générale

Les produits phytosanitaires ou pesticides utilisés dans l'agriculture permettent de limiter le développement d'organismes susceptibles d'affecter les cultures et les récoltes [1]. Bien que leur utilisation au niveau mondial ne date que de quelques décennies, nous ne pouvons plus imaginer produire de la nourriture sans leur aide. Ce sont donc des produits utiles au service de l'humanité.

L'utilisation de pesticides est efficace et bon marché, mais il ya, des risques et des effets nocifs. Les produits chimiques synthétiques utilisés peuvent être difficiles à biodégrader et former des sous-produits persistants dans l'environnement [2]. Une utilisation inappropriée ou excessive peut causer de graves problèmes environnementaux [3]. De plus, l'utilisation fréquente des pesticides peut entraîner la résistance des organismes ciblés, réduisant ainsi leur efficacité [4]. Le diméthoate, l'un des pesticides les plus couramment utilisés, se distingue par son efficacité et son coût abordable. Cependant, il est important de noter que le diméthoate est un composé organophosphoré neurotoxique qui inhibe l'activité de l'acétylcholinestérase par son métabolite oxon [5]. Cela peut entraîner une toxicité cholinergique, des dommages pour la santé humaine, voire des effets mortels. De plus, en raison de sa persistance, le diméthoate peut être transporté dans l'environnement et être détecté dans les fruits et légumes. Il est donc essentiel de prendre des mesures de précaution appropriées lors de son utilisation pour minimiser les risques pour la santé et l'environnement.

Cela soulève des préoccupations pour la santé humaine et animale. Pour réglementer et sensibiliser à ces problèmes, des organisations internationales et des agences non gouvernementales ont renforcé les réglementations. Des techniques analytiques avancées sont nécessaires pour identifier et quantifier les pesticides, jouant un rôle essentiel dans la protection de l'environnement et de la santé publique en surveillant et en contrôlant efficacement leur utilisation [6].

Il existe différentes méthodes de détection du diméthoate, parmi lesquelles les méthodes classiques incluent la chromatographie, la colorimétrie, la fluorescence [7], et les méthodes électrochimiques. Parmi ces méthodes, les techniques électrochimiques se distinguent par leur rapidité, leur efficacité et leur sensibilité, ainsi que par leur coût relativement faible. Ces méthodes permettent de détecter le diméthoate en temps réel, ce qui en fait un outil précieux pour surveiller et contrôler l'utilisation de ce pesticide.

Les capteurs électrochimiques sont des dispositifs sensibles aux réactions électrochimiques qui permettent d'identifier et de mesurer des substances spécifiques. Ils convertissent les informations électrochimiques en un signal électrique exploitable [8].

Pour améliorer la détection électrochimique du diméthoate, les chercheurs utilisent souvent des électrodes à pâte de carbone modifiées avec de l'oxyde de graphène [9, 10]. L'oxyde de graphène présente plusieurs avantages révolutionnaires [11], et en réduisant et en modifiant ce matériau à l'aide de particules métalliques, il est possible d'améliorer encore davantage l'efficacité de la détection [12].

Dans cette étude, nous avons développé un matériau composite écologique et respectueux de l'environnement en modifiant l'oxyde de graphène réduit (OGr) avec des particules de cuivre métallique (Cu) à l'aide d'extraits aqueux de plantes de romarin. En utilisant des ressources biologiques telles que les plantes pour réduire les émissions, nous pouvons minimiser l'utilisation de produits chimiques et promouvoir des méthodes plus vertes.

La détection de DMT a été réalisée par voie électrochimique, plus précisément par voltamétrie cyclique à l'aide d'une électrode en pâte de carbone modifiée par le matériau composite OGr-Cu (EPC/OGr-Cu).

La structure du mémoire sera comme suivant :

Le chapitre I donne un aperçu des pesticides, de leur impact sur l'environnement, et des méthodes de détection correspondantes. Il met également en évidence l'utilisation des nanomatériaux de graphène et d'oxyde de graphène dans la détection électrochimique du pesticide diméthoate.

Le chapitre II nous décrivons les conditions expérimentales mises en place pour réaliser cette recherche, ainsi que les différentes méthodes utilisées tout au long de notre étude.

Le chapitre III présente les résultats de la caractérisation du matériau composite par spectroscopie infrarouge (IR) ainsi que les tests de détection électrochimique effectués sur l'électrode EPC/OGr-Cu.

En conclusion, nous résumons les résultats de base après avoir discuté des résultats obtenus.

Une bibliographie est indiquée à la fin de chaque chapitre.

Références bibliographiques

- [1]. P.Leroux, Modes d'action des produits phytosanitaires sur les organismes pathogènes des plantes. Comptes Rendus Biologies, 2003. 326(1): p. 9-21.
- [2]. M. Youness, Impact de la formulation et du mélange de deux pesticides (mésotrione et tébuconazole) sur leur biodégradation et la croissance de microorganismes, 2013, Clermont-Ferrand 2.
- [3]. N.Botero, Soustraire l'alimentation du débat sur les pesticides: traitement médiatique d'un problème en une, 2021, Editions universitaires de Dijon.
- [4]. N.J. Hawkins, C Bass, A Dixon, P. Neve, The evolutionary origins of pesticide resistance. Biological Reviews, 2019. 94(1): p. 135-155.
- [5]. A.T. Farag, A.F. El-Aswad, and N.A. Shaaban, Assessment of reproductive toxicity of orally administered technical dimethoate in male mice. Reproductive Toxicology, 2007. 23(2): p. 232-238.
- [6]. F.TCHAKER, Impact des traitements phytosanitaires sur la dynamique populationnelle de l'acarien du palmier dattier (OLIGONUCHUS AFRASIATICUS) dans la region de ouargla, 2020.
- [7]. Y. Cai, Z. Qiu, X. Lin, W. Zeng, Y. Cao, W. Liu, & Y. Liu, Self-assembled nanomaterials based on aggregation-induced emission of AuNCs: Fluorescence and colorimetric dual-mode biosensing of organophosphorus pesticides. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020. 321: p. 128481.
- [8]. N. Khedimallah, Biocapteurs à base de nanomatériaux et de substances végétales, 2017, univercité mohamed esseddik ben yahia jijel.
- [9]. A.T. Lawal, Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. Materials Research Bulletin, 2016. 73: p. 308-350.
- [10]. J.R.Camargo, Orzari, L.O. Araújo, D. A. G. Oliveira, P. R., Kalinke, C., Rocha, D. P, B.C. Janegitz, Development of conductive inks for electrochemical sensors and biosensors. Microchemical Journal, 2021. 164: p. 105998.

- [11]. A. BESSIOUD, H.I., Synthèse du graphène et de l'oxyde de graphène et fonctionnalisation avec des composés azotés. 2019.
- [12]. S. Saidi, and C. Ouazene, Elaboration d'un matériau composite oxyde de graphène réduit modifié par des particules, 2022, Univer. Abderrahmane Mira-Béjaia.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Définition des pesticides

Le terme pesticide dérive en effet du mot anglais "Pest", qui désigne tout organisme, qu'il s'agisse d'animaux, de plantes, de virus, de bactéries, de champignons, de vers, de mollusques, d'insectes, de rongeurs, d'oiseaux ou de mammifères, susceptible d'être nuisible à l'homme et à son environnement. Les pesticides regroupent l'ensemble des substances utilisées pour protéger les cultures contre ces organismes nuisibles, ainsi que pour l'assainissement des locaux, des équipements et des véhicules utilisés dans l'élevage des animaux domestiques, ainsi que dans la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale [1].

Les pesticides aussi appelés produits phytosanitaires, produits agro-pharmaceutiques, ou bien même produits antiparasitaires à usage agricole, sont très utilisés actuellement pour augmenter les rendements des cultures et lutter contre les vecteurs de maladies, protéger certaines espèces et limiter les irrégularités de production agricole [1].

I.2. Composition des pesticides

Un pesticide est composé de deux substances principales :

I.2.1. Matière active :

Il s'agit de la substance principale ou du microorganisme qui détruit ou empêche les organismes nuisibles de s'installer sur les végétaux, les parties de végétaux ou les produits végétaux. La matière active est responsable de l'effet biologique du pesticide.

I.2.2. Adjuvant :

Il s'agit d'une ou plusieurs substances ajoutées au pesticide pour assurer la stabilité de la matière active. Les adjuvants peuvent prendre différentes formes, telles que des solvants dérivés du pétrole, des additifs utilisés pour la formulation, des tensioactifs, des huiles minérales ou végétales. Ces adjuvants peuvent avoir une toxicité non négligeable par eux-mêmes et peuvent également modifier la toxicité de la préparation, notamment en améliorant l'absorption cutanée de la substance active.

Il est important de noter que la composition exacte des pesticides peut varier en fonction de type de produit et de son utilisation spécifique. La sécurité et l'efficacité des pesticides dépendent de la bonne sélection et utilisation de la matière active et des adjuvants, ainsi que du respect des réglementations et des bonnes pratiques d'utilisation [2].

I.3. Classification des pesticides

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structure chimique, de groupes fonctionnels et d'activité, que leur classification est complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre mais aussi en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose.

I.3.1. Premier système de classification

Cette classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles de produits phytosanitaires selon la nature des cibles visées: les herbicides, les fongicides et les insecticides.

I.3.1.1. Herbicides

On appelle herbicide un produit phytosanitaire, naturel ou synthèse, destiné à éliminer les végétaux. Ce sont des désherbants, des préparations phytotoxiques utilisées pour lutter contre les adventices plus connues sous le nom de « mauvaise herbe » [3].

I.3.1.2. Fongicides

Les produits fongicides : On appelle fongicide, un produit phytosanitaire, naturel ou de synthèse, qui contrôle, gère ou détruit les champignons probable de se développer sur la plante. Les fongicides permettent ainsi de lutter contre les maladies cryptogamiques tels que le mildiou, les rouilles, l'oïdium [4]. Les molécules et les préparations fongicides utilisées dans la pratique agricole sont extrêmement multiples et appartiennent à des familles chimiques très variées. Comme tous les produits phytosanitaires, les fongicides font l'objet d'une homologation selon des critères très sévères d'efficacité, de toxicité et d'écotoxicité [5].

I.3.1.3. Insecticides

Les insecticides sont des substances actives ayant la propriété de tuer les insectes, leurs larves et/ou leurs œufs [6]. Les insecticides sont utilisés pour tuer les insectes nuisibles

et les vecteurs de maladies humaines mortelles telles que le paludisme, la fièvre jaune, trypanosomais, la peste et le typhus [7].

I.3.2. Deuxième système de classification

Ce système tient compte de la nature chimique de la substance active majoritaire qui compose les produits phytosanitaires. Les principaux groupes chimiques comprennent les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les pyréthrinoïdes, les triazines et les urées substituées [8].

I.3.2. 1. Organochlorés

Les pesticides organochlorés sont des substances chimiques dont les molécules renferment au moins une liaison carbone-chlore. Ce sont les produits les plus rémanents, et certains de leurs métabolites peuvent persister très longtemps dans le sol, les tissus des végétaux et les graisses. Du fait de cette caractéristique, les risques d'accumulation et les conséquences qui peuvent en résulter font que la législation actuelle interdit l'emploi de la plupart de ces substances [9].

I.3.2. 2. Organophosphorés

Les pesticides organophosphorés sont majoritairement employés en tant qu'insecticides. Ils peuvent être commercialisés sous différentes formes tels que des liquides, des fumigènes ou encore en poudre. Aussi, différents contenants sont possibles telles que sacs, bidons et sprays. Les produits phytosanitaires sont également composés de différents adjuvants : solvants, surfactants ou tensioactifs [10]. Ils ont pour rôle de renforcer l'action des pesticides en augmentant le pouvoir d'absorption du produit par la plante ou les insectes mais également sur tout être vivant non- cible. Certaines études rapportent que le pouvoir toxique de ces adjuvants peut parfois être plus toxique que la substance active du pesticide [11].

I.3.2. 3. Carbamates

Les carbamates sont des dérivés des acides carbamique, thiocarbamique et dithiocarbamique, Cette famille couvre une large gamme de principes actifs dont l'activité dépend de la structure de la molécule : insecticides (NH-CH₃), herbicides (NH-groupe aromatique) et fongicides (NH-groupe benzimidazole). Parmi les insecticides, on distingue les méthyl carbamate à structure cyclique (carbaryl), à structure hétérocyclique (carbofuran) et à chaîne aliphatique (methomyl). Les thiocarbamates et dithiocarbamates ont surtout une activité herbicide ou fongicide comme le triallate ou le mancozèbe [12].

I.3.2.4. Pyréthriinoïdes

Les pyréthriinoïdes sont des dérivés synthétiques des pyréthrines, substances chimiques naturellement présentes dans certaines espèces de chrysanthèmes. Ils ont été introduits sur le marché au milieu des années 1970, en remplaçant les pesticides organophosphorés.

Les pyréthriinoïdes constituent aujourd'hui la famille d'insecticides la plus utilisées, tant en usage agricole que domestique. Les pyréthriinoïdes de synthèse sont des insecticides neurotoxiques. Ils sont instables à la lumière et sont en général efficace à faible dose sur un large spectre d'insectes [13].

I.3.2. 5. Les Triazines

Les Triazines sont des herbicides Organo- azotés de formule brute $C_8H_{14}ClN_5$. Ils sont dits de « deuxième génération » car ils se dégradent plus rapidement que les Organochlorés. Cependant leurs produits de dégradation sont persistants. Les produits de dégradation des Triazines sont formés dans les sols, principalement sous l'action de microorganismes.

I.3.2. 6. Les urées substituées

Nom donné aux molécules renfermant un groupe urée ($NH_2-CO-NH_2$). Ce groupe peut se trouver à l'intérieur d'un cycle. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, par des chaînes ou par des cycles où constituer un cycle. Les sulfonyl urées répondent également à la définition des urées. Cependant, comme la priorité de ce groupe est supérieure à celle des urées, les molécules répondant aux deux définitions seront classées dans les sulfonylurées [14].

I.4. Avantages et inconvénients de l'utilisation des pesticides

I.4.1. Avantages des pesticides

Les pesticides figurent parmi les solutions techniques employées dans l'agriculture, pour protéger les cultures vis-à-vis des bio-agresseurs (ravageurs, maladies, adventices...) pouvant causer des dégâts et des pertes de rendements importants.

Ils constituent de ce fait, un outil incontournable pour assurer les besoins alimentaires d'une population mondiale de plus en plus croissante. On estime les pertes mondiales dues aux ennemis des cultures (insectes, nématodes, maladies et adventices) à 300 milliards \$ US par année, soit, entre 30 et 40 % de son potentiel de production en nourriture humaine, animale et en fibres.

En dehors de l'agriculture, les pesticides contribuent également dans des aspects sanitaires en luttant contre les insectes vecteurs de maladies : paludisme, malaria, typhus, et autres épidémies. Certains champignons pathogènes produisent des mycotoxines qui peuvent parfois être un réel danger pour l'homme (et notamment pour les animaux d'élevage). Un exemple bien connu est celui des alcaloïdes produits par l'ergot des céréales qui peut générer des troubles neurologiques graves.

De plus, les pesticides sont utilisés pour l'entretien de plusieurs espaces, tels que les voies routières, les aérodromes, les voies ferrées et les aires industrielles qui font l'objet de désherbages [15].

I.4.2. Inconvénients des pesticides

I.4.2.1. Problèmes écologique

Les pesticides posent un problème écologique majeur. Ils peuvent entraîner une diminution de la biodiversité en affectant les organismes non ciblés. De plus, ces produits chimiques peuvent contaminer les écosystèmes, notamment les sols et les cours d'eau, ce qui perturbe l'équilibre des écosystèmes naturels [16]. Les pesticides ont également la capacité de s'accumuler dans la chaîne alimentaire, ce qui peut avoir des effets néfastes sur les prédateurs de haut niveau. L'utilisation excessive de pesticides peut conduire au développement de résistances chez les ravageurs, ce qui nécessite l'utilisation de doses plus élevées ou de produits chimiques plus puissants, augmentant ainsi leur impact environnemental. Ces problèmes écologiques soulignent la nécessité de rechercher des alternatives plus durables et respectueuses de l'environnement dans les pratiques agricoles.

I.4.2.2. Préoccupations sanitaires

Avec cette infiltration dans les sols, et donc dans l'eau, l'Homme est menacé. Les pesticides sont accusés de plusieurs maladies [17], comme l'asthme [18], la maladie de parkinson, les cancers [19], etc. Les pesticides sont également accusés d'être trop proche des hormones, menacent le système nerveux [20], et réduisent la fertilité. De plus, on les retrouve dans les tissus adipeux dans le cerveau, le sang, le lait maternel, le foie, le sperme et dans le sang du cordon ombilical des êtres humains.

I.5. Détection des pesticides

L'accumulation et la toxicité des pesticides dans l'environnement nous orientent vers l'utilisation des agroéquipements et des technologies numériques, qui jouent un rôle essentiel dans le développement de systèmes de culture sans pesticides. Des progrès sont attendus dans les domaines de la précision d'exécution et de l'adaptabilité des équipements. Parallèlement, les avancées dans les capteurs permettront d'améliorer la surveillance des organismes nuisibles dans les cultures, ainsi que la surveillance globale du système de culture et de son environnement [21].

Diverses techniques analytiques classiques sont utilisées pour la détection des pesticides et de leurs résidus dans l'environnement, telles que la chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse (CL, CG) [22, 23], la spectrométrie [24], la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et la combinaison de ces techniques. Cependant, l'utilisation de ces méthodes de détection peut présenter des défis, notamment en raison de leur coût élevé, de la durée parfois longue des analyses et de la nécessité de personnel qualifié [25].

Les biocapteurs, les immuno-capteurs, les senseurs chimiques et les capteurs électrochimiques représentent des alternatives souvent plus simples et moins coûteuses aux techniques de détection mentionnées précédemment. Ces dispositifs utilisent des mécanismes biologiques, des réactions immunologiques, des interactions chimiques ou des processus électrochimiques pour détecter et mesurer les pesticides et leurs résidus dans l'environnement. Ils offrent des avantages tels qu'une plus grande rapidité d'analyse, une facilité d'utilisation accrue et des coûts réduits par rapport aux techniques analytiques classiques [25].

I.6. Détection par capteurs

Dispositif de métrologie chargé de traduire les variations d'un procédé physico-chimique en une grandeur exploitable. Plus précisément un dispositif de prélèvement d'informations qui élabore, à partir d'une grandeur physique ou chimique, une autre grandeur physique de nature différente (généralement électrique) image de la grandeur prélevée, et utilisable à des fins d'indication de mesure. C'est à partir du moment où l'on a su capter une grandeur physique et exploiter ses caractéristiques, que l'on a pu réaliser des systèmes automatiques et intelligents qui s'auto contrôlent sans l'intervention de l'homme [26].

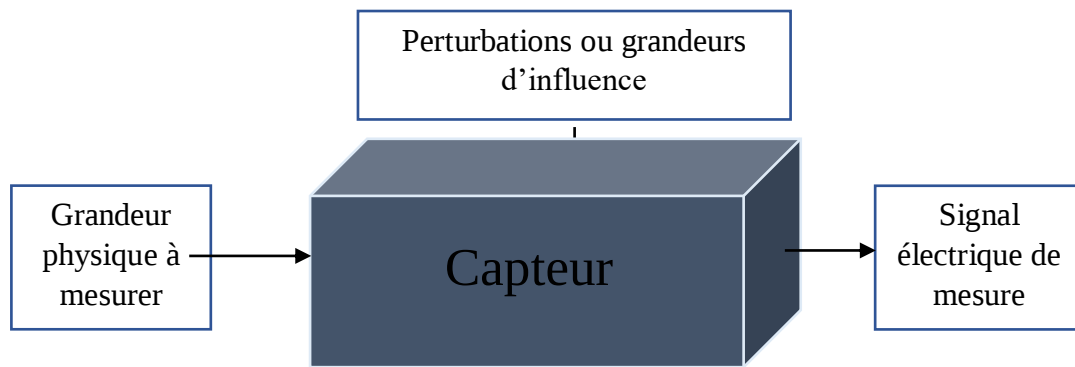


Figure I.1 : principe d'un capteur

➤ Constitution d'un capteur

a. Corps d'épreuve

Le corps d'épreuve est un élément sensible qui réagit à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique intermédiaire dite mesurande.

b. Transducteur

Le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.

c. Boîtier

Le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.

d. Electronique de conditionnement

C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard électronique de conditionnement [27].

Il existe plusieurs types de capteurs tels que : capteurs thermiques, capteurs optiques, capteurs piézo-électriques et capteurs électrochimiques. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons plus particulièrement aux capteurs électrochimiques.

I.6.1. Capteurs électrochimiques

Les réactions entre la chimie et l'électricité sont décrites par l'électrochimie. Elle s'applique aux systèmes qui comportent des matériaux conducteurs électroniques (métaux, carbone) aux deux extrémités et sont reliés par un matériau conducteur ionique qui peut être liquide ou vaporisé [28]. Le capteur électrochimique est un capteur ampérométrique utilisé dans les tests chimiques et la recherche dans divers domaines, notamment la chimie, l'agroalimentaire, l'environnement, l'automobile, la robotique et la pharmacie. Ce capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée le mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant [29].

La détection électrochimique se base sur la transformation chimique qui provient des réactions d'oxydoréduction de l'élément à détecter. L'analyse se fait par mesure de la variation de tension (potentiométrie), variation du courant (ampérométrie) ou par mesure de la variation de conductivité [25].

I.6.2. Caractéristiques d'un capteur

Ces caractéristiques peuvent varier d'un capteur électrochimique à un autre en fonction de sa conception, de ses matériaux et de ses paramètres d'exploitation.

I.6.2.1. Linéarité :

La linéarité d'un capteur électrochimique fait référence à sa capacité à produire une réponse proportionnelle à la concentration de la substance cible. Un capteur linéaire affiche une relation directe entre le signal électrique mesuré et la concentration, ce qui permet une mesure précise sur une large plage de concentrations.

I.6.2.2. Sensibilité

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse électrique du capteur par l'accroissement de la concentration du polluant. Un capteur est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie [30].

I.6.2.3. Etendue de mesure

Correspond à la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale de la gamme de mesure. Pour les appareils à gamme de mesure réglable, la valeur maximale de l'étendue de mesure est appelée pleine échelle [31].

I.6.2.4. Précision

Elle caractérise l'aptitude d'un capteur à donner une mesure M proche de la valeur vraie m de la grandeur mesurée. L'incertitude de mesure δM est telle que : $m = M \pm \delta M$;

L'erreur relative de précision = $\Delta m = M_{\max} - M_{\min}$

N.B : Erreur de précision = erreur de justesse + erreur de fidélité [32].

I.6.2.5. Justesse

La justesse fait référence à la proximité des mesures effectuées par un capteur électrochimique à une valeur de référence ou une valeur vraie connue. Elle est souvent évaluée en comparant les mesures du capteur à des étalons de référence.

I.6.2.6. Fidélité

La finesse d'un capteur électrochimique est sa capacité à discriminer de petites variations de concentration au sein d'une plage de mesure donnée. Une plus grande finesse permet une meilleure distinction entre les différentes concentrations.

I.6.2.7. Temps de réponse/Rapidité

Le temps de réponse d'un capteur électrochimique est le temps nécessaire pour qu'il atteigne une mesure stable après un changement de concentration. Une réponse plus rapide est généralement souhaitable pour une détection en temps réel.

I.6.3. Types de capteurs électrochimiques

I.6.3. 1. Transducteurs potentiométriques

Les capteurs potentiométriques consistent à mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en raison de l'interaction analyte-bio-récepteur sous un courant nul [33]. Cette méthode permet de fournir des informations sur l'activité ionique des échantillons dans une réaction électrochimique. Ainsi, le potentiel qui apparaît entre les deux électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte et

d'obtenir des informations sur la structure d'un échantillon [34]. Pour transformer une réaction chimique ou biochimique en un signal de potentiel, des électrodes sélectives d'ions et des transistors à effet de champ sensibles aux ions sont largement utilisés [35].

I.6.3. 2. Transducteurs impédancemétriques.

Ces capteurs mesurent l'impédance électrique produite à l'interface électrode/électrolyte lorsqu'un potentiel sinusoïdal (courant alternatif) est appliqué. La nature de l'impédance est la résistance complexe qui se produit lorsque le courant traverse un circuit composé d'une résistance, d'un condensateur et d'une inductance. Les événements électrochimiques sont modélisés comme des composants de circuit électrochimique (résistance, condensateur et inductance) à l'interface de l'électrode soluble. Le spectre d'impédance d'un tel circuit peut être utilisé pour étudier les événements de surface des électrodes. En appliquant une tension sinusoïdale de faible amplitude, les variations de courant (résistance) sont mesurées en fonction de la fréquence [36].

Pour la détection électrochimique, les capteurs impédancemétriques offrent une détection directe des événements de reconnaissance biomoléculaire sans utilisation de marqueur enzymatiques ou autres. Ces capteurs sont simples, puissants et peu coûteux, et ils ont la capacité d'effectuer à la fois le dépistage et la surveillance en ligne [37, 38].

I.6.3. 3. Transducteurs conductimétriques

Les capteurs conductimétriques quantifient le changement de conductivité électrique ou de résistivité entre l'électrode de travail et de référence en raison de la production d'ions ou d'électrons lors d'une réaction électrochimique (changement des propriétés de conductivité de l'analyte) [39]. En d'autres termes, ces dispositifs conductimétriques mesurent la capacité d'un analyte à conduire un courant électrique entre des électrodes lorsqu'un potentiel constant ou un balayage est appliqué. Dans la plupart des cas, les dispositifs conductimétriques ont été fortement associés aux enzymes, où la force ionique, et donc la conductivité, d'une solution entre deux électrodes change à la suite d'une réaction enzymatique. Ainsi, les dispositifs conductimétriques peuvent être utilisés pour étudier les réactions mises en jeu qui produisent des changements dans la concentration des espèces chargées dans une solution [36, 40].

I.6.3. 4. Transducteurs Ampérométriques

Un capteur ampérométrique utilisé dans les tests chimiques et la recherche dans divers domaines, notamment la chimie, l'agroalimentaire, l'environnement, l'automobile, la robotique

et la pharmacie. Ce capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant [29].

La détection électrochimique se base sur la transformation chimique qui provient des réactions d'oxydoréduction de l'élément à détecter. L'analyse se fait par mesure de la variation de tension (potentiométrie), variation du courant (ampérométrie) ou par mesure de la variation de conductivité [25].

Le type de capteur proposé dans ce projet est ampérométrie, aussi le sujet de ce chapitre concernera exclusivement ce type de transduction. L'élaboration d'un capteur électrochimique met en jeu diverses variables lors de l'analyse du composé. Ces variables peuvent être classées en différents groupes.

- Les électrodes peuvent être différentes, que ce soit pour la référence (électrode normale à hydrogène (ENH), électrode au calomel saturé (ECS), pseudo-référence, ...), que pour les contre-électrodes et les électrodes de travail (or, platine, carbone, argent, ...). Leurs géométries, tant par leurs tailles que par leurs formes, jouent un rôle important sur le signal obtenu. Pour améliorer la détection, il est aussi possible de modifier chimiquement la surface de l'électrode de travail.

I.7. Electrodes chimiquement modifiées (ECMs)

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (molécule organique ou inorganique simple, assemblage moléculaire, catalyseur, film polymère, matériau hybride organique-inorganique, etc.) a été délibérément fixée, en vue d'apporter de nouvelles propriétés chimiques, électriques, optiques, magnétiques, électrochimiques, ou afin d'améliorer ses propriétés existantes [41].

I.7.1. Propriétés des électrodes chimiquement modifiées

Les progrès des électrodes chimiquement modifiées sont motivés par leurs propriétés avantageuses, telles qu'une plus grande sélectivité et sensibilité, une stabilité chimique et électrochimique accrue, des fenêtres de potentiel plus larges et une résistance à l'encrassement. Les électrodes chimiquement modifiées resteront des outils importants dans les sciences appliquées et fondamentales. Ce domaine a connu une expansion grâce à la

compréhension moléculaire de la synthèse et de la caractérisation des architectures interfaciales. Cela se poursuivra avec le développement de nouvelles techniques de caractérisation de surface améliorées. Cependant, des défis subsistent dans la construction réussie d'électrodes modifiées; notamment des avancées dans notre compréhension des subtilités des processus de formation de couche d'adsorption et des mécanismes fondamentaux de transfert d'électrons associés [42]. Sans oublier les avantages d'ordres économique et temporel par le fait que ces méthodes sont moins coûteuses et moins consommatrices de temps par rapport aux autres méthodes analytiques classiques [41]. Toutes ces raisons justifient l'effort réalisé actuellement pour mettre au point de nouveaux matériaux ainsi que l'intérêt suscité par les électrodes modifiées dans différents domaines tels que l'analyse en biologie clinique [43], le suivi des procédés agroalimentaires [44], le contrôle de l'environnement [45].

I.7.2. Electrodes chimiquement modifiées utilisant des matériaux bidimensionnels

Les électrodes chimiquement modifiées avec des oxydes de graphène offrent des performances améliorées et une détection accrue dans l'analyse chimique et la sensorisation. Elles améliorent la réactivité électrochimique de l'interface électrode-solution, permettant une sensibilité élevée et une réponse rapide aux espèces ciblées. Ces électrodes sont utilisées dans la détection de substances chimiques, biomolécules, ions métalliques, gaz et polluants. Elles sont également utilisées pour les senseurs et offrent une sensibilité élevée, une sélectivité améliorée et une grande stabilité à long terme [41].

I.7.3. Matériaux d'électrodes

Ces dernières décennies, des recherches approfondies ont été menées sur les matériaux d'électrodes basés sur les oxydes de métaux de transition, les polymères conducteurs et les matériaux à base de carbone [46]. Parmi ces matériaux, les nanomatériaux de carbone, notamment l'oxyde de graphène, ont suscité un grand intérêt dans divers domaines scientifiques et technologiques [43, 47, 48]. Leur structure unique et leurs propriétés exceptionnelles en font des candidats prometteurs pour la détection électrochimique de différents composés environnementaux. Et pour améliorer les performances des capteurs électrochimiques, il est courant de combiner l'oxyde de graphène avec d'autres matériaux [49]. Cette approche permet d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs en exploitant les propriétés complémentaires de différents matériaux [50].

Les nanotechnologies ont révolutionné la fabrication des électrodes, offrant des matériaux efficaces et abordables. Les nanomatériaux comme le graphène et les nanotubes de carbone améliorent les performances grâce à leur grande surface spécifique. Cette avancée permet une production à grande échelle et une utilisation répandue des électrodes.

De plus, la possibilité de combiner l'oxyde de graphène avec d'autres matériaux permet d'explorer des synergies et d'obtenir des capteurs plus sensibles, sélectifs et stables. Ces avantages ouvrent de nouvelles perspectives pour la détection précise de divers analytes, y compris des pesticides tels que le diméthoate.

La littérature scientifique a fourni des preuves de l'adaptation réussie du graphène et des nanomatériaux à base d'oxyde de graphène pour la détection électrochimique du pesticide diméthoate [51-53]. En outre, plusieurs recherches sont actuellement en cours dans le but d'améliorer davantage les capacités de détection électrochimique du pesticide diméthoate en utilisant le graphène et d'autres nanomatériaux dérivés de l'oxyde de graphène. Ces efforts sont motivés par l'objectif commun de développer des méthodes de détection plus sensibles, sélectives et rapides, afin de garantir la sécurité des aliments et de l'environnement. Les avancées récentes dans ce domaine ont montré des résultats prometteurs, ouvrant la voie à des applications pratiques dans le contrôle des résidus de pesticides et la surveillance de leur utilisation. Le travail que nous présentons contribue à cette recherche continue en proposant des approches novatrices pour une détection encore plus précise et fiable du diméthoate.

I.8. Généralités (Graphite/Graphène)

I.8.1. Graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression et à température ambiante et sa structure a été identifiée par John Desmond en 1924. C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbon. Le graphite est une espèce minérale qui possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de 3,35Å et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles [54].

I.8.2. Graphite au graphène

Le prix Nobel de physique 2010 a été attribué à Kostya Novoselov et André Geim (Université de Manchester) pour leurs expériences innovantes sur le matériau bidimensionnel appelé « graphène », un cristal de carbone de l'épaisseur d'un atome. En réalité, le graphène

était déjà (peu) connu de la communauté scientifique depuis les années 60. La contribution essentielle de Novoselov et Geim est d'avoir montré que le graphène est un conducteur électrique bidimensionnel (2D) exceptionnel, d'avoir rendu sa fabrication très simple et d'avoir ouvert la voie à l'étude d'autres cristaux 2D grâce à leur technique d'exfoliation mécanique (dite « astuce du scotch »). Du graphite au graphène, Comme l'indique son nom, le graphène est apparenté au graphite de nos mines de crayon. La fabrication du graphène proposée par le groupe de Manchester utilise précisément la propriété du graphite qui nous permet d'écrire avec un crayon : le graphite de la mine consiste en des feuilles de graphène empilées et très faiblement liées entre elles, et ces feuilles restent alors accrochées à la surface lorsqu'on fait glisser le crayon sur le papier [55]. Ce matériau 2D parfait et suscite un grand intérêt dans le monde scientifique depuis plusieurs années. Les attentes autour de ce matériau peuvent être expliquées par ses propriétés exceptionnelles citons par exemple : il n'est constitué que d'une seule couche d'atome, de maille hexagonale, il est considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger, il a une grande conductivité, etc [56].

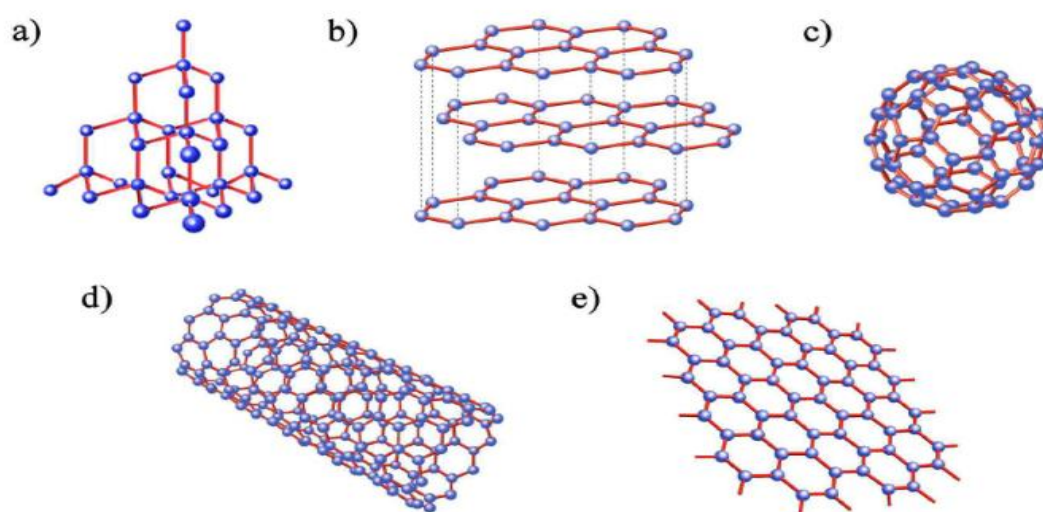


Figure I.2 : Structure cristalline de certains allotropes de l'élément carbone : (a) diamant ; (b) graphite ; (c) fullerène C60 ; (d) nanotube de carbone et (e) graphène [56].

Actuellement, deux méthodes principales sont utilisées pour la production du graphène à l'échelle du feuillet individuel : la méthode « Bottom-up » (croissance du feuillet supportée sur un substrat) et la méthode « Top-Down » (formation d'une poudre de graphène).

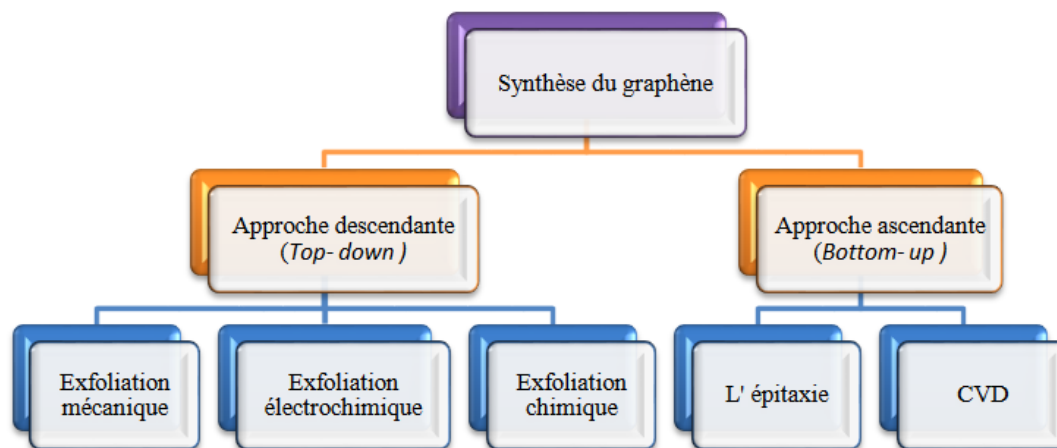


Figure I.3 : Les méthodes de synthèse du graphène [57].

I.8.3. Synthèse du graphène

I.8.3.1. L'approche descendante (top down)

Elle implique la formation du graphène par séparation des feuillets de graphite en utilisant des techniques telles que l'exfoliation mécanique, chimique et électrochimique.

a) Exfoliation mécanique

Cette technique consiste à appliquer un stress mécanique de type longitudinal ou transversal généré à la surface de matériaux de type multicouche à l'aide de simple ruban adhésif. On obtient de petites quantités et tailles (taille micrométrique) de graphène de très bonne qualité.

b) Exfoliation chimique:

Cette technique est basée sur la préparation du graphène par exfoliation chimique du graphite [58], en utilisant la méthode d'Hummers modifiée [59], elle est réalisée en trois étapes :

La première étape : Oxydation du graphite en oxyde de graphite par traitement acide et oxydant.

La deuxième étape : Séparation des feuilles d'oxyde de graphène (OG) par exfoliation (chimique, thermique, ultrasons, électrochimique...etc.).

La troisième étape : La réduction de fonctions oxygénées par des méthodes chimiques, thermiques, Ultrasons...etc. Le graphène obtenu, est nommé oxyde de graphène réduit (OGr) car il reste toujours des groupements oxydés à la surface du graphène [57].

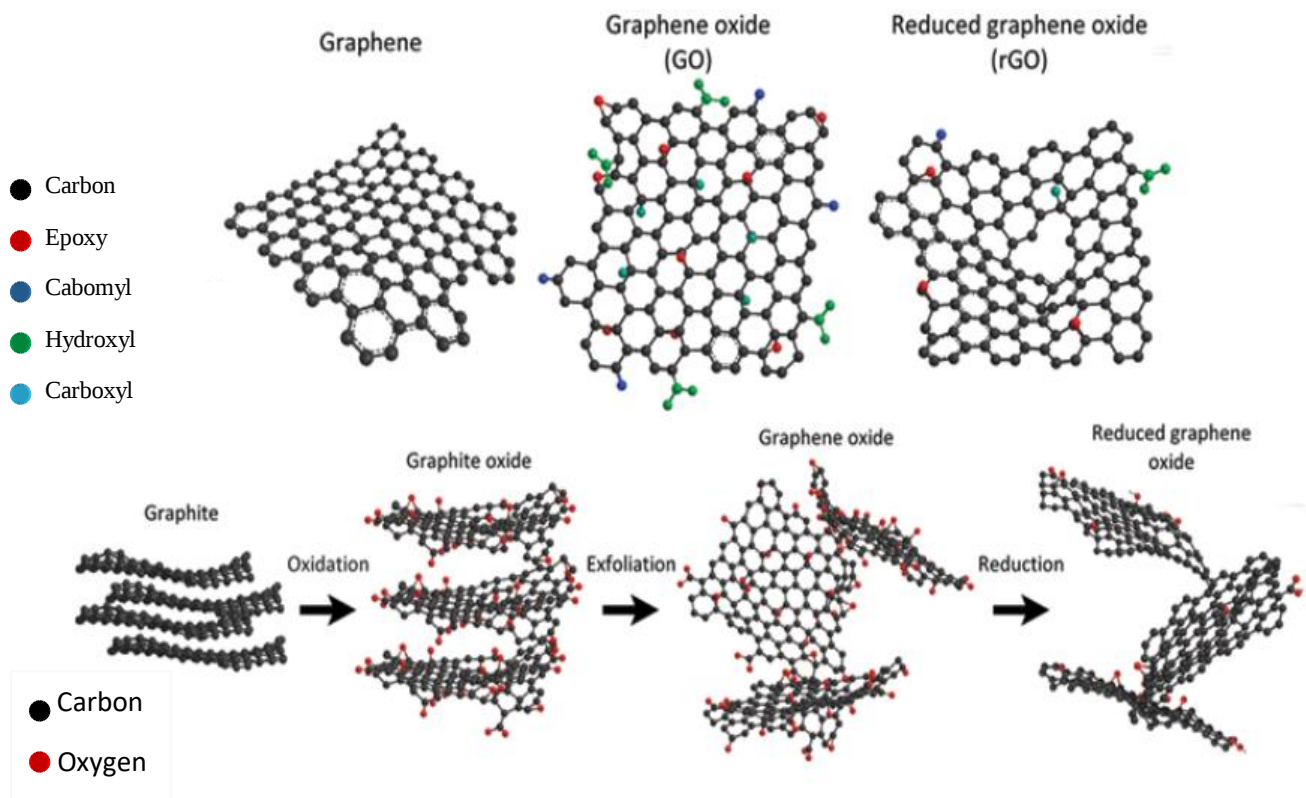


Figure I.4 : Les étapes de l'exfoliation chimique [60].

c) Exfoliation électrochimique

Une exfoliation électrochimique est réalisée à l'aide d'une cellule à deux électrodes de graphite en présence des solutions aqueuse ionique tels que : KOH, Na₂SO₄, FeSO₄...etc. Le mécanisme d'exfoliation électrochimique du graphite en solution liquide ionique, implique:

- L'intercalation par des anions liquides ioniques entre les couches de graphite, formant les composés d'intercalation du graphite.
- Une oxydation anodique de l'eau.
- L'exfoliation de feuille de graphène [57].

I.8.3.2. L'approche ascendante (Bottom up) :

Cette approche se produit par la formation d'un réseau atome par atome jusqu'à l'obtention de feuillets de taille désirée en utilisant les techniques : d'épitaxie et la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ...etc.

a) L'épitaxie

L'épitaxie est une méthode de croissance de couches de graphène sur du carbure de silicium (SiC) à haute température dans un système sous vide. Les atomes de silicium s'évaporent tandis que les atomes de carbone se réorganisent en fines couches de graphène. Cette technique permet une croissance contrôlée de graphène de haute qualité sur des substrats de SiC, offrant des avantages en termes d'adhérence et d'intégration dans des dispositifs électroniques [61].

b) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Cette méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat métallique (cobalt (Co), le platine (Pt), l'iridium (Ir), le ruthénium (Ru), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu) chauffée à 1000°C, un flux d'hydrocarbures (le méthane, l'acétylène ou l'éthylène) va se décomposer à la surface du substrat, les atomes de carbones se recristallisent pour former le graphène [62].

Références Bibliographiques

- [1]. A. Nessaib, A. Fares, and A. Aissaoui, Evaluation de la relation entre l'utilisation des pesticides et l'apparition des maladies neurodégénérative dans la wilaya de Tébessa, 2022, Université Larbi Tébessi-Tébessa.
- [2]. S. BOUAMRIRENE, Effets des polluants sur la biologie des Isopodes terrestres: Cas des traces métalliques et des pesticides. 2020.
- [3]. L. Salvador-Prince, Impact des pesticides sur le neurodéveloppement et la maladie d'Alzheimer, 2022, Université de Montpellier.
- [4]. A.Benjama, Les maladies bactériennes des céréales au Maroc. Cahiers Agricultures, 1997. 6(6): p. 605-610.
- [5]. S .RAFIDA, L. Riane, and M. Chaima, Evaluation d'une molécule antifongique de la famille des «AZOL» sur le contrôle des maladies fongiques d'une culture de blé tendre dans la plaine de Guelma. 2020.
- [6]. D .Batsch, L'impact des pesticides sur la santé humaine, 2011, UHP-Université Henri Poincaré.
- [7]. A.ARIBI and H. CHERADID, Impact des insecticides sur la physiologie des abeilles domestiques (Hymenoptera, Apidae). 2020.
- [8]. M .Merhi, Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses: caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin, 2008.
- [9]. S .Boukercha, W. Benchaabane, and M.E. Roula, Recherche des polluants organiques persistants dans les sols agricoles: cas de pesticides arganochlorés, 2012, Université de Jijel.
- [10]. W .Aktar, D. Sengupta, and A. Chowdhury, Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. Interdisciplinary toxicology, 2009. 2(1): p. 1.
- [11]. Da Silva. O, Études enzymatiques et structurales de réactivateurs de l'acétylcholinestérase inhibée par des neurotoxiques organophosphorés, 2021, Université Paris-Saclay.

- [12]. J. Melin, Occurrence et devenir des métabolites de quatre familles de pesticides (néonicotinoïdes, carbamates, organophosphorés, phénylpyrazoles) dans des ressources en eau potable et filières de potabilisation, 2020, Institut polytechnique de Paris.
- [13]. H. REYENE and M. NADIA, la cytotoxicité, la génotoxicité et la perturbation endocrinienne par les pyréthriinoïdes, 2022, Université Larbi Tébéssi-Tébessa.
- [14]. F. Grégoire, Guide de classement des pesticides par groupe chimique. Québec. Ministère de l'Environnement. Direction des politiques des secteurs agricoles et naturels. Division des pesticides. 29p, 1998.
- [15]. M.RAHATLFOUL and A. BOUBEKEUR, Utilisation et risques des pesticides dans les périmètres de mise en valeur de la wilaya d'Adrar: cas de la région d'Aougrout, 2019, Université Ahmed Draia-ADRAR.
- [16]. He. B, Ni. Y, Jin. Y, Fu. Z, Pesticides-induced energy metabolic disorders. Science of The Total Environment, 2020. 729: p. 139033.
- [17]. E.Corsini, M. Sokooti, CL. Galli, A. Moretto, C. Colosio ., Pesticide induced immunotoxicity in humans: a comprehensive review of the existing evidence. Toxicology, 2013. 307: p. 123-135.
- [18]. A.F. Hernández, T. Parrón, and R. Alarcón, Pesticides and asthma. Current opinion in allergy and clinical immunology, 2011. 11(2): p. 90-96.
- [19]. A. Sabarwal, K. Kumar, and R.P. Singh, Hazardous effects of chemical pesticides on human health—Cancer and other associated disorders. Environmental toxicology and pharmacology, 2018. 63: p. 103-114.
- [20]. Richardson, J.R., J.R Richardson , V. Fitsanakis, H. Remco, S. Westerink, Anumantha, G. Kanthasamy, Neurotoxicity of pesticides. Acta neuropathologica, 2019. 138: p. 343-362.
- [21]. X. Reboud, L. Bedoussac, V. Cellier, S. Cordeau, S. Delzon, M. Leclerc, J. Jouan Mobiliser les agroéquipements et le numérique pour des systèmes de culture sans pesticides. ZÉRO PESTICIDE, 2022: p. 177.
- [22]. H.Pan, H. Zhou, L. Lun, S. Miao, Y.Gu, J. Cao, M. Yuan, X. Mao, Q. Hu, S. Ji, An enhanced approach for targeted multi-residue screening of pesticides in complex herbal

- medicines by ultra high-performance liquid chromatography tandem ion mobility/quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023: p. 105007.
- [23]. J.S.Hinz, L. Morés, and E. Carasek, Exploring the use of cork pellets in bar adsorptive microextraction for the determination of organochloride pesticides in water samples with gas chromatography/electron capture detection quantification. *Journal of Chromatography A*, 2021. 1645: p. 462099.
- [24]. E. Villanueva, P. Glorio-Paulet, M.M. Giusti, G.T. Sigurdson, S. Yao, L. E. Rodriguez-Saona, Screening for pesticide residues in cocoa (*Theobroma cacao* L.) by portable infrared spectroscopy. *Talanta*, 2023. 257: p. 124386.
- [25]. A. El Alami, Mise en oeuvre de biocapteurs en vue de la détection de pesticides dans l'eau par diffusion Raman exaltée, 2017, Université du Maine.
- [26]. E. Pardieu, Conception et développement d'un capteur électrochimique à base de polymères conducteurs à mémoire de forme pour la détection de petites molécules: application au cas de l'atrazine, 2010, Conservatoire national des arts et métiers-CNAM.
- [27]. A. Rayhana and C. Radhia, évaluation de la performance d'un capteur logiciel en utilisant l'apprentissage en profondeur, 2019, Université Mohamed boudiaf m'sila.
- [28]. C. GHALLOUS, and M.L. DACI, élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection du nitrate dans l'eau.
- [29]. L. Oularbi, Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie: application aux capteurs électrochimiques, 2018, Sorbonne Université; Université Hassan II (Casablanca, Maroc).
- [30]. N. Cherchour, Y. Azzoug, and M. Fengal, Elaboration d'un capteur électrochimique pour la détection de micropolluants organiques, 2022, Univer. Abderrahmane Mira-Béjaia.
- [31]. S. BEKHERREZ, Evaluation de la capacité prévisionnelle des équipements de mesure: «cas du pied à coulisse pc501 du labo de métrologie».
- [32]. A. MEHIDI, CAPTEURS E INSTRUMENTAT.

- [33]. B.D. Malhotra, and M.A. Ali, Nanomaterials in biosensors: Fundamentals and applications. Nanomaterials for biosensors, 2018: p. 1.
- [34]. Ge. X, AM. Asiri, D. Du, W. Wen, S. Wang, Y .Lin, Nanomaterial-enhanced paper-based biosensors. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014. **58**: p. 31-39.
- [35]. A .Pisoschi, Potentiometric biosensors: concept and analytical applications-an editorial. Biochem Anal Biochem, 2016. **5**(3): p. 19-20.
- [36]. D .Grieshaber, D.Grieshaber, R. MacKenzie, J .Vörös, E. Reimhult, Electrochemical biosensors-sensor principles and architectures. Sensors, 2008. **8**(3): p. 1400-1458.
- [37]. E. Bakker and M. Telting-Diaz, Electrochemical sensors. Analytical chemistry, 2002. **74**(12): p. 2781-2800.
- [38]. E.B.Aydın, M. Aydın, and M.K. Sezgintürk, Highly sensitive electrochemical immunosensor based on polythiophene polymer with densely populated carboxyl groups as immobilization matrix for detection of interleukin 1 β in human serum and saliva. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **270**: p. 18-27.
- [39]. R.Monosik, M. Stredanský, and E. Sturdik, Biosensors-classification, characterization and new trends. Acta chimica slovac, 2012. **5**(1): p. 109.
- [40]. S. Dzyadevych and N. Jaffrezic-Renault, Conductometric biosensors, in Biological Identification2014, Elsevier. p. 153-193.
- [41]. C.DEHCHAR, Développement d'électrodes modifiées à base de films minces électroactifs. Application à la détection électrocatalytique, 2017, Université Badji Mokhtar de Annaba.
- [42]. G.A. Edwards, A.J. Bergren, and M.D. Porter, Chemically modified electrodes, in Handbook of electrochemistry2007, Elsevier. p. 295-327.
- [43]. M.A.Carpenter, S. Mathur, and A. Kolmakov, Metal oxide nanomaterials for chemical sensors2012: Springer Science & Business Media.
- [44]. A. Smart, A. Crew, R. Pemberton, G. Hughes, O. Doran, J.P. Hart, Screen-printed carbon based biosensors and their applications in agri-food safety. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2020. **127**: p. 115898.

- [45]. L. Rassaei, F. Marken, M. Sillanpää, M. Amiri , C. M. Cirtiu, M. Sillanpää, Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011. **30**(11): p. 1704-1715.
- [46]. Y.Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International journal of hydrogen energy*, 2009. **34**(11): p. 4889-4899.
- [47]. E. Vermisoglou, D. Panáček, K. Jayaramulu, M. Pykal, I. Frébort, M. Kolář , M.Otyepka, Human virus detection with graphene-based materials. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020. **166**: p. 112436.
- [48]. W.Yang, M. Ni, X. Ren, Y. Tian, N. Li, Y. Su, X. Zhang, Graphene in supercapacitor applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015. 20(5-6): p. 416-428.
- [49]. P.N. Minh, V.T. Hoang, N. X. Dinh, O. V. Hoang, N. V. Cuong, D. T. Bich Hop, T. Q. Tuan, N. T. Khi, T. Q. Huy and A.T. Le, Reduced graphene oxide-wrapped silver nanoparticles for applications in ultrasensitive colorimetric detection of Cr (vi) ions and the carbaryl pesticide. *New Journal of Chemistry*, 2020. 44 (18): p. 7611-7620.
- [50]. G. Balkourani, A. Brouzgou, M. Archonti, N. Papandrianos, S. Song, P.Tsiakaras , Emerging materials for the electrochemical detection of COVID-19. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021. 893: p. 115289.
- [51]. C-W .Hsu, C. Hsu, Z. Lin, T. Chan, T. Chiu, C. Hu, Oxidized multiwalled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles for fluorometric detection of dimethoate. *Food chemistry*, 2017. 224: p. 353-358.
- [52]. R. Elshafey, G.F. Abo-Sobehy, and A.-E. Radi, Graphene oxide/graphene quantum dots: A platform for probing ds-DNA-dimethoate interaction and dimethoate sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021. 899: p. 115678.
- [53]. S. Saidi, and C. Ouazene, Elaboration d'un matériau composite oxyde de graphène réduit modifié par des particules, 2022, Univer. Abderrahmane Mira-Béjaia.

- [54]. A. Dhahri, Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de «graphène» et de polysaccharides, 2017, Université de Lyon; Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie).
- [55]. J-N. Fuchs, M.O. Goerbig, and B. Plaçais, Le graphène. Reflets la Phys, 2011.
- [56]. F. Varchon, Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium, 2008, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- [57]. M. MEZRAG, laboration d'un composites à base de graphène et d'un biopolymère. 2022.
- [58]. Haida, L., et al., Chemical synthesis of graphene and graphene oxide.
- [59]. J. Chen, et al., An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. Carbon, 2013. **64**: p. 225-229.
- [60]. A. BOUGUELAA, Synthèse chimique et électrochimique d'oxyde de graphène réduit et des composites azotés à base de pyrrole et d'aniline. 2020.
- [61]. A. BESSIOUD, Synthèse du graphène et de l'oxyde de graphène et fonctionnalisation avec des composés azotés. 2019.
- [62]. K. Drzazgowska, Le transfert de graphène sans résidus organiques à l'aide d'un film d'or. 2020.

Chapitre II

Conditions expérimentales et méthodes d'étude

Chapitre II

Conditions expérimentales et méthodes d'étude

II. 1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1.1. Romarin et préparation de l'extrait de la plante romarin

Les antioxydants agissent comme des "capteurs" des radicaux libres. En effet, certains antioxydants phénoliques réagissent selon le mécanisme proposé par Sherwin en 1976, qui est décrit comme suit : L'antioxydant génère formellement un radical hydrogène, qui peut subir un transfert d'électron, suivi d'un transfert plus ou moins rapide d'un proton, afin de donner un intermédiaire radicalaire stabilisé par sa structure mésomère conjuguée [1].

Les antioxydants naturels sont présents dans toutes les parties des plantes supérieures. Parmi les extraits naturels pouvant être utilisés industriellement, l'extrait de romarin (*Rosmarinus officinalis*) possède une activité antioxydante caractérisée par sa capacité à inhiber les radicaux libres. Les molécules responsables de cette activité sont les composés phénoliques, tels que les acides rosmarinique et carnosique [1].

Rosmarinus, du latin signifiant « rose de la mer », est un arbuste ou sous-arbrisseau ligneux très aromatique, dense, xérique, fortement ramifié, persistant, avec une racine pivotante et une tige ligneuse généralement érigée. Les feuilles sont linéaires, avec des bords recourbés et gaufrés, de couleur verdâtre sur le dessus. Les fleurs ont une corolle bleutée ou blanche, avec 2 lèvres. La partie supérieure de la feuille est intacte ou légèrement entaillée et pas plus longue que la partie inférieure, qui est trilobée dans le cas de deux espèces : *R. officinalis* et *R. tournefortii*.

Le romarin officinal est présent dans toute la région méditerranéenne, y compris le Maroc, l'Algérie, la Tunisie, la Libye, la France, l'Espagne, le Portugal, la Grèce, la Turquie et l'Italie. Cependant, étant donné qu'il est cultivé depuis l'Antiquité, on le trouve également dans de nombreux pays d'Europe et d'Asie, tels que l'Inde, les Philippines, les Antilles, l'Australie, les États-Unis et le Mexique. *R. tournefortii* est principalement présent en Afrique du Nord et dans le sud de l'Espagne, où il est considéré comme endémique. En Algérie, les différentes espèces de romarin sont réparties sur une superficie de plus de 100 000 hectares, le long du littoral et dans les hauts plateaux, et sont souvent appelées « Klil » ou « M'zir » dans les régions berbérophones [2].



Figure II.1 : *Rosmarinus officinalis L.*

Pour la préparation de l'extrait romarin, en premier lieu, la plante de romarin récoltée est lavée et mise à sécher naturellement dans un endroit sec et propre. Ensuite, on procède au broyage jusqu'à obtenir une poudre assez fine (figure II.2).



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

L'extrait de la plante romarin est obtenu par la méthode d'extraction à reflux dans l'eau. 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. Au départ, on introduit 10 g 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. Par la suite, l'échantillon est laissé macérer durant une nuit, puis le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations (figure II. 4). Enfin, l'extrait en solution est conservé dans une bouteille fumée dans un réfrigérateur.

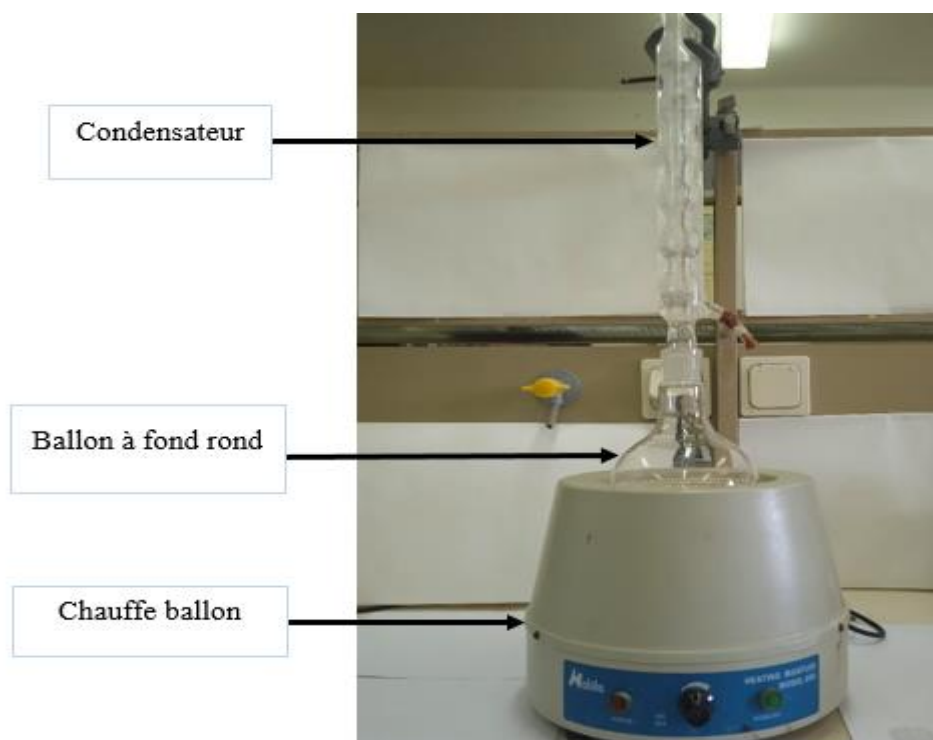


Figure II.3 : Schéma de l'opération de l'extraction à reflux dans l'eau

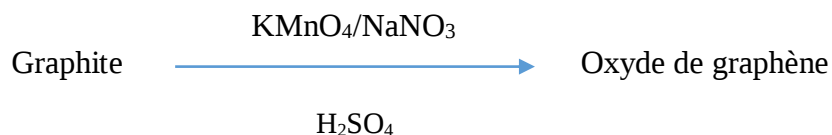


Figure II.4 : Montage de filtration sous vide

II.1.2. Synthèse de l'Oxyde de Graphène :

Dans la chimie de l'oxydation du graphite, une percée majeure a été réalisée par les chimistes Hummer et Offeman en 1958, presque cent ans après la découverte initiale de Brodie. Dans ce travail, nous avons développé cette méthode alternative d'oxydation du graphite qui consiste à générer de l'acide nitrique (HNO_3) in situ en utilisant un excès de permanganate de potassium (KMnO_4) et d'acide sulfurique (H_2SO_4), avec une petite quantité de nitrate de sodium (NaNO_3). La réaction a été réalisée à une température inférieure à 10°C

pendant 2 heures. Par la suite, le gel résultant a été dilué et stabilisé à l'aide d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), ce qui a également permis d'éliminer les traces résiduelles de $KMnO_4$. L'apparition d'une couleur jaune-brun confirme la formation d'un résidu d'oxyde de graphène [3].



Effectivement, l'oxydation du graphène est une étape cruciale permettant la modification chimique du graphène dans le but d'élaborer différents types de matériaux composites. Cette oxydation permet d'introduire des groupes fonctionnels tels que les groupes oxygénés (par exemple, les groupes hydroxyle et carboxyle) sur la surface du graphène. Ces groupes fonctionnels confèrent de nouvelles propriétés au graphène, telles qu'une meilleure solubilité dans certains solvants et une meilleure affinité pour certains matériaux polymères.

La modification chimique du graphène par oxydation permet également de faciliter le mélange et la dispersion homogène du graphène dans des matrices polymères ou d'autres matériaux composites. Cela améliore les propriétés mécaniques, électriques, thermiques et optiques des composites résultants.

En résumé, l'oxydation du graphène joue un rôle essentiel dans la préparation de matériaux composites en permettant la modification chimique du graphène et l'obtention de nouvelles propriétés qui peuvent être exploitées dans diverses applications.

II.1.3. Synthèse du matériau composite d'oxyde de graphène réduit (OGr) modifiée par les particules métalliques de Cu (OGr-Cu) en présence de l'extrait aqueux de la plante romarin

Dans la littérature, il a été montré l'utilisation de différents types d'extraits de plantes comme agents réducteurs dans la synthèse de catalyseurs présentant une composition et des performances similaires [4]. En effet, les biomolécules présentes dans ces extraits de plantes peuvent être utilisées pour réduire l'oxyde de graphène en oxyde de graphène réduit, en réduisant les ions métalliques en matériaux composites à l'aide de différentes méthodes [4]. Ainsi, dans notre étude, nous avons utilisé l'extrait de la plante romarin obtenu par reflux dans

l'eau comme agent réducteur. Les sels métalliques utilisés étaient le sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (BIOCHEM 99%) et la poudre d'oxyde de graphène obtenue selon la méthode Hummer.

Dans le cadre de notre étude, nous avons évalué la quantité d'extrait de romarin, la concentration de la solution de sel métallique (CuSO_4) et la quantité d'oxyde de graphène afin d'optimiser les voies de synthèse pour favoriser le développement de matériaux composites tels que l'oxyde de graphène réduit décoré de particules de cuivre métallique (OGr-Cu).

La concentration en sel métallique dans la phase aqueuse a été fixée à 0,1 mol/L, ce choix ayant été validé par des travaux antérieurs réalisés au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE) [4]. Le volume d'extrait de plante de romarin utilisé a été établi à 20 ml, car des volumes inférieurs ont conduit à un rendement très faible en particules métalliques [4]. En ce qui concerne la quantité d'oxyde de graphène, nous avons utilisé 0,06 g dans notre étude.

Ces paramètres ont été déterminés dans le but d'obtenir des résultats optimaux en termes de synthèse du matériau composite OGr-Cu [5].

Les étapes, pour réaliser la synthèse du matériau composite (OGr-Cu) selon les paramètres mentionnés, sont présentées comme suit :

1. Dans un bécher, 60 mg d'oxyde de graphène sont mélangés avec 10 ml d'une solution aqueuse contenant des ions métalliques Cu.
2. 20 ml d'une solution réductrice d'extrait végétal de romarin sont ajoutées dans le même bécher.
3. Le mélange est mis à l'abri de la lumière en le couvrant par le papier d'aluminium.
4. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 3 heures.
5. Le matériau composite (OGr-Cu) est séparé du mélange réactionnel par centrifugation pendant 20 minutes.
6. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée, le matériau composite (OGr-Cu) est séché à une température de 80°C.

II.1.4. Milieu de détection du pesticide diméthoate.

➤ Définition de diméthoate

Le diméthoate ou 2-diméthoxy-phosphinothioylthio-N-méthylacétamide, est un composé organique de la famille des organophosphorés de formule $C_5H_{12}NO_3PS_2$. C'est un insecticide et acaricide à large spectre apparu en 1948 à action systémique. Cette substance agit en inhibant les activités du cholinestérase, enzyme essentielle pour le bon fonctionnement du système nerveux des insectes mais aussi chez l'Homme. Le Diméthoate est efficace contre de nombreuses espèces d'insectes, en particulier les insectes suceurs-piqueurs tels que pucerons, les thrips, les cicadelles et les aleurodes ainsi que contre les mineuses (larves de diptères creusant des galeries dans les feuilles). On l'utilise aussi en pulvérisation sur les murs des bâtiments agricoles contre la mouche domestique. On l'a également administré au bétail pour lutter contre des diptères parasites [5].

Le Diméthoate est très toxique, nocif et dangereux. Sa toxicité en laboratoire sur le rat est importante, la liposolubilité est nulle (impossibilité de bioaccumulation) et la solubilité dans l'eau très forte. Sa formule chimique est représentée par la figure II.5 [5].

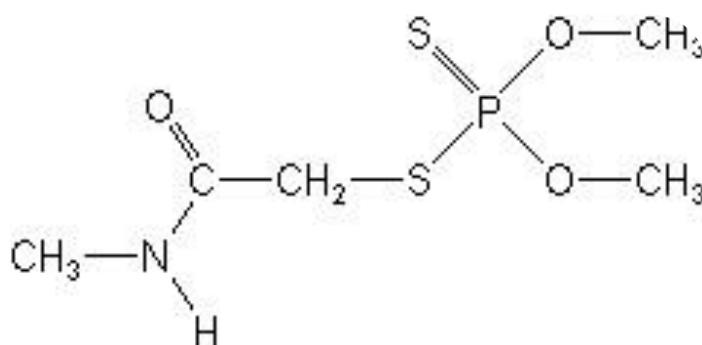


Figure II.5 : Formule chimique de Diméthoate.

➤ Propriétés physico-chimiques de Diméthoate

La formule brute de Diméthoate est: $C_5H_{12}NO_3PS_2$, sa masse molaire est : $229,257 \pm 0,016$ g/mol C 26,19 %, H 5,28 %, N 6,11 %, O 20,94 %, P 13,51 %, S 27,97 %. Sa température de fusion est de: 51 à 52 °C, celle d'ébullition est à 117 °C (décomposition >60 °C) à une pression de 0,01 kPa. Sa solubilité dans l'eau à 21 °C est de 25 g·L⁻¹, il est également soluble dans le chloroforme, le chlorure de méthylène, le benzène, l'alcool, les esters et les cétones [5]. Les normes d'utilisation : pour garantir le niveau de protection dans les denrées alimentaires, l'office fédéral de la santé publique (OFSP) a réduit les concentrations

autorisées de diméthoate dans les cerises de 1,4mg/Kg à 0,2mg/Kg, comme c'est déjà le cas dans l'union européenne.

➤ Préparation du milieu de détection

Le milieu de détection de diméthoate est préparé avec une solution tampon acétate à différents pH.

Le pH varie entre 3,6 à 5,6 et pour cela on a besoin des solutions suivantes :

Solution N°01 : de l'acide acétique à 0,1M est préparé avec 5,8ml de cette acide acétique (SIGMA-ALDRICH) à l'état pur et ajusté jusqu'à 1000ml avec l'eau distillée.

Solution N°02 : d'acétate de sodium à 0,1M est préparée avec 13,6g du sel d'acétate de sodium trihydrate (RECTAPUR), ($M=136\text{g/mol}$) et 100ml d'eau distillée.

Les solutions du tampon acétate à différents pH sont préparées en mélangeant des proportions des deux solutions 1 et 2 comme indiqué dans le tableau II.1, puis compléter avec l'eau distillée jusqu'à 100ml.

Tableau II.1: Volumes des solutions d'acétate de sodium et d'acide acétique à différents pH.

N°	1	2	3	4	5	6	7
ml d'acide acétique (N°1)	46,3	41,0	30,5	20,0	14,8	10,5	4,8
ml d'acétate de sodium (N°2)	3,7	9,0	19,5	30,0	35,2	39,5	45,2
Ph	3,6	4,0	4,4	4,8	5,0	5,2	5,6

II.1.5. Cellule électrochimique à trois électrodes

La détection électrochimique de diméthoate dans les solutions tampon acétate à différents pH est réalisée par le matériau (OGr-Cu) modifiant l'électrode à pâte de carbone, dont sa préparation est présentée ci-après (Figure II.8). 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-6).

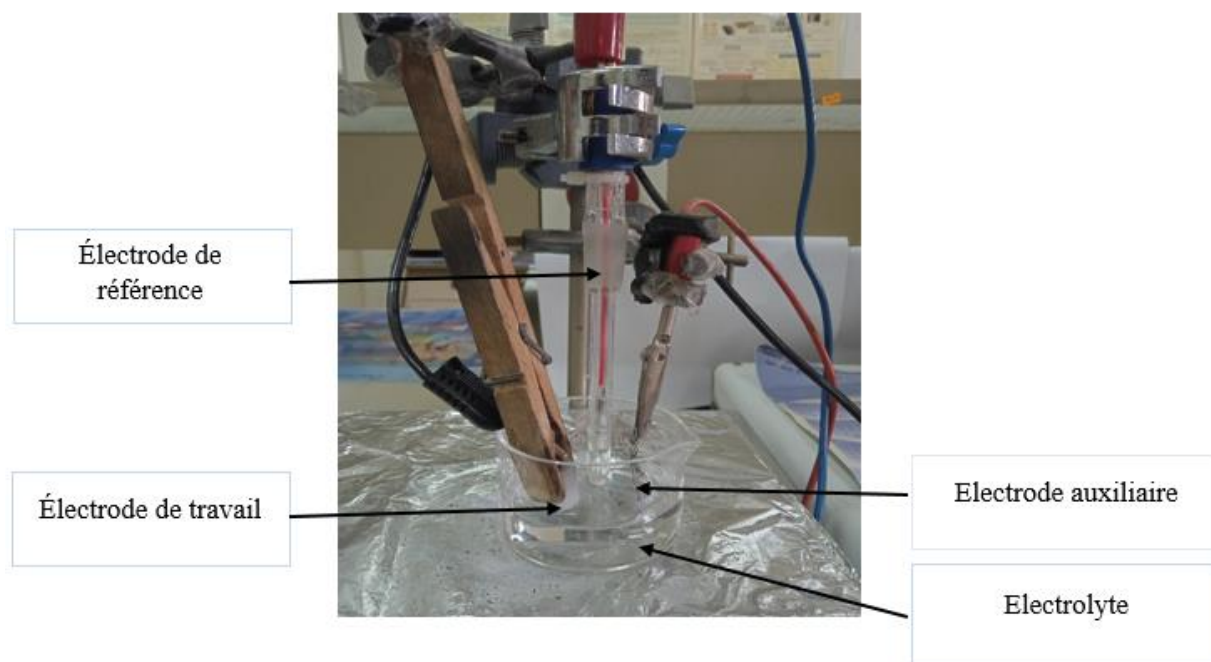


Figure II.6 : Cellule électrochimique.

a). Electrode de référence

C'est l'électrode qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) (figure II.7) [6].



Figure II.7: Electrode de référence.

b). Contre électrode (Electrode auxiliaire)

La contre électrode est une grille de platine (Pt), son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique.

c). Electrode de travail

Les électrodes à pate de carbone (EPC) sont un exemple d'électrode composite, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958. Les EPC sont préparé en mélangeant de la poudre de carbone graphite avec un liant adapté comme de la paraffine, et dans notre cas on ajoute aussi un catalyseur [7]. Cette préparation est réalisée en utilisant la poudre de graphite, la paraffine (Paraplast plus) est le matériau composite OGr-Cu. Dans un mortier (figure II.8), on mélange manuellement des quantités appropriées du graphite, de la paraffine et différentes quantités d'OGr-Cu (tableau II.2), 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.

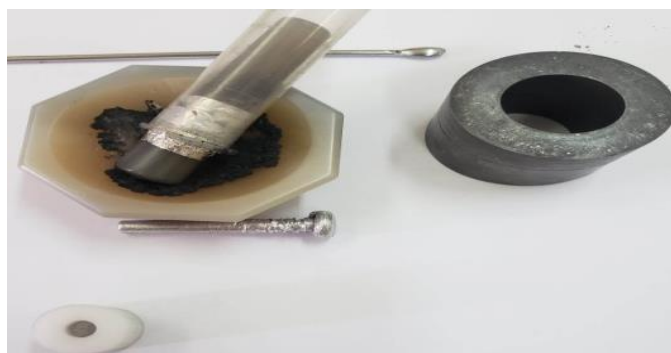


Figure II.8: Une électrode en cours de réalisation.

Tableau II.2: Pourcentage du CG, paraffine et OGr-Cu utilisés lors de la préparation des électrodes de travail [7].

% CG	% Paraffine	% Catalyseur
80	20	0
78	20	2
77	20	3
76	20	4
75	20	5
74	20	6
73	20	7

Avant chaque test, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif (P1200) jusqu'à l'obtention d'une surface lisse, brillante, aussi cette surface doit être bien propre, rincer à l'eau distillée et essuyée avec du papier absorbant.

Après chaque journée d'utilisation, les électrodes en téflon vide doivent être plongées dans un bécher avec de l'éthanol pour leurs nettoyage à l'aide d'un dispositif d'ultrason pendant 15min puis avec de l'eau distillée pendant une autre quinzaine de minutes afin d'éliminer les saletés et les contaminants.

II.2. Dispositif électrochimique utilisé

Toutes les expériences électrochimiques sont basées sur le montage expérimental de la figure II.8 :

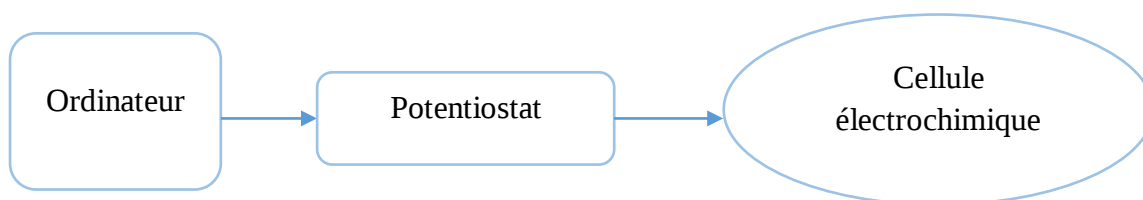


Figure II.9 : schémas du dispositif expérimental.

Le premier montage expérimental que nous avons utilisé (Figure II.10) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat PGP201 de marque Radiometer Copenhagen piloté par le logiciel Volta MASTER 1.



Figure II.10: Dispositif électrochimique de marque Radiometer Copenhagen utilisé.

Le deuxième montage expérimental utilisé (Fig. II.11) est un appareil de marque AUTOLAB avec potentiostat/galvanostat intégré, contrôlé par le logiciel GPES (General Electrochemical system) version 4.9 control. Des expériences de détection de diméthoate ont été réalisées sur cet appareil à des vitesses de balayage allant de 2 à 40 mV/s.

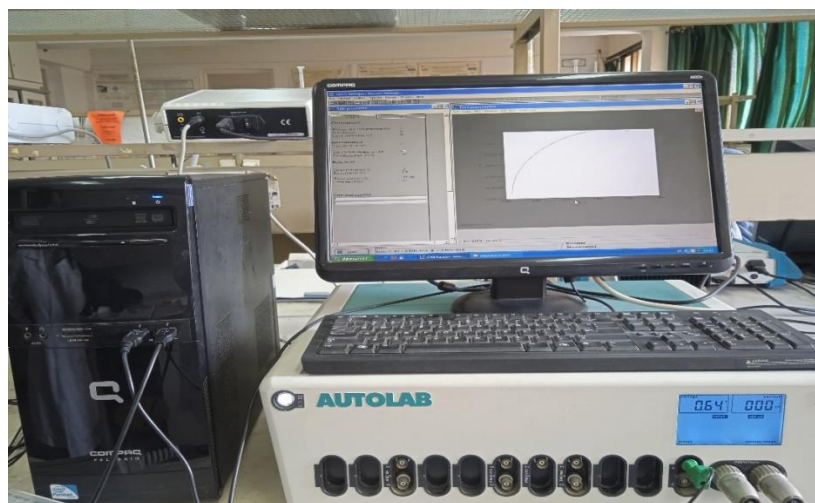


Figure II.11: Dispositif électrochimique de marque AUTOLAB utilisé.

Les techniques électrochimiques retenues pour mener à bien ce travail sont la voltammétrie cyclique.

II.3. Méthodes expérimentales d'étude

II.3.1. Méthodes électrochimique - Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique largement utilisée pour étudier les réactions redox et les propriétés électrochimiques des espèces présentes à l'interface électrode-électrolyte. Elle implique l'application d'un potentiel variable à l'électrode de travail dans un domaine de potentiel spécifié, généralement entre deux valeurs extrêmes.

Lorsqu'un potentiel croissant est appliqué, on observe une augmentation du courant de réduction correspondant à l'espèce électroactive qui subit une réaction de réduction à l'électrode. À mesure que le potentiel est augmenté davantage, un pic de courant est généralement observé, représentant un processus de réduction réversible ou quasi réversible.

En inversant la polarité du potentiel, le courant de réduction diminue et un pic d'oxydation est observé, correspondant à l'espèce électroactive qui subit une réaction

d'oxydation à l'électrode. En revenant au potentiel initial, le courant de réduction augmente à nouveau, créant un pic de réduction symétrique par rapport au pic d'oxydation.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique obtenue, qui représente le courant en fonction du potentiel, dépend des mécanismes réactionnels, de la cinétique des réactions, de la concentration des espèces électroactives et des caractéristiques de l'électrode utilisée.

Il est possible de changer le potentiel au cours du temps pour observer les variations de courant, c'est la voltammétrie linéaire ou cyclique si le potentiel retourne à sa valeur initiale.

Dans le cas d'une réaction d'oxydation, lorsque le potentiel d'oxydation de l'espèce en solution est atteint, le courant augmente jusqu'à un maximum. Ensuite sans agitation de la solution, le courant chute du fait d'un appauvrissement de l'espèce pouvant être oxydée au voisinage de la surface laissant apparaître un pic d'oxydation.

II.3.2. Méthodes d'analyses

II.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Au cours de cette étude, les matériaux utilisés ont été soumis à une analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le spectromètre utilisé est de modèle Affinity-1 fabriqué par SHIMADZU Corporation du Japon. Il est équipé d'une source de rayonnement, d'un compartiment échantillon et d'un système optique, ainsi que d'un système de mesure et d'enregistrement. Cet instrument est capable de générer un interférogramme qui contient toutes les informations nécessaires pour produire un spectre.



Figure II.12: spectromètre FTIR utilisé.

Pour commencer l'analyse des poudres, les pastilles sont d'abord broyées et dispersées dans du KBr. Une pression de 60KN est appliquée aux poudres pendant deux minutes, les compactant en pastilles translucides. Une pastille de KBr pur est séchée dans une étuve à 80°C et utilisée pour l'étalonnage de l'appareil. L'identification des bandes est accomplie en les comparant à des modes de vibration connus dans la littérature publiée.

II.3.2.2. Diffractomètre des rayons X

L'équipement utilisé à cet effet est le diffractomètre à poudre PAN analytical X'Pert (Philips) PRO MPD, qui suit une configuration Bragg-Brentano. Le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre est choisi et dirigé à l'aide d'un monochromateur à lame inversée en graphite. Le support plat sert de base aux échantillons en poudre dans ce processus. L'ensemble du système est sous contrôle informatique et le logiciel X'Pert High Score est utilisé pour gérer le traitement des données.



Figure II.13: diffractomètre aux rayons X utilisé.

Références bibliographiques

- [1]. T . Outaleb, Huiles essentielles et extraits de romarin. 2010.
- [2]. T. OUTALEB, Extraits de romarin d'Algérie (*Rosmarinus officinalis* L. et *Rosmarinus tournefortii* De Noe), 2016, ENSA.
- [3]. L. Otmani, Développement de nouvelles approches de fonctionnalisation chimique d'un minéral de structure lamellaire: vers la réalisation de nouveaux matériaux composites, 2021.
- [4]. D. Ait Abdesselam, R. AITOUT, A. ZAABARD. OUKIL, L. MAKHLOUFI, Green Synthesis of Cu, Ni and CuNi Alloy Nanoparticles Using *Rosmarinus Officinalis* Plant Extract: Evaluation of Electrocatalytic Activity of Corresponding Metallic Oxides. *Surface Review and Letters*, 2021. **28**(04): p. 2150015.
- [5]. K. Bouacem and R. Sifouane, Détermination de la dose létale 50 (DL50) des deux insecticides: Diméthoate et Lambda Cyhalothrine chez l'abeille domestique *Apis mellifera intermissa*, 2016, Université Mouloud Mammeri.
- [6]. B. SOFIA, Elaboration des couches d'oxyde de cuivre pour une application dans un capteur électrochimique, 2018, Faculté des Sciences et Technologies.
- [7]. S. Saidi, and C. Ouazene, Elaboration d'un matériau composite oxyde de graphène réduit modifié par des particules, 2022, Univer. Abderrahmane Mira-Béjaia.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Caractérisation des matériaux

Après la réduction verte de l'oxyde de graphène en présence des ions métalliques Cu^{2+} à l'aide de l'extrait aqueux de la plante romarin (*Rosmarinus Officinalis*) selon le protocole expérimental décrit au chapitre II, pour synthétiser le matériau composite OGr-Cu, ce dernier est analysé par les analyses infrarouge (IR) et DRX, afin de confirmer sa synthèse.

III.1.1. Caractérisation par analyse infrarouge (IR)

Le matériau composite OGr-Cu a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Cette méthode analytique permet l'identification des groupes fonctionnels présents dans un échantillon en détectant des bandes d'absorption spécifiques de l'échantillon [1]. A titre comparatif, les échantillons d'oxyde de graphène (OG), d'oxyde de graphène réduit (OGr) sont également analysés.

La Figure III.1 (a) présente les spectres infrarouges des composites d'oxyde de graphène (OG), d'oxyde de graphène réduit (OGr). L'analyse de ces spectres met en évidence des différences nettes entre les spectres OG (courbe rouge) et OGr (courbe noir).

En effet, plusieurs pics apparaissent sur le spectre IR d'OG qui sont centrés aux longueurs d'ondes : 1032 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} , 1617 cm^{-1} , 2346 cm^{-1} , 3419 cm^{-1} , correspondantes respectivement, aux groupements C–O, C–O–C, C–OH, C=C (vibration squelettique des anneaux de carbone sp^2), les groupes sphybridés C, C=C(aromatiques) et OH dans l'OG [1, 2]. Le spectre obtenu de l'oxyde de graphène confirme l'oxydation réussie du graphite, validant ainsi la formation du graphène à partir du graphite par la méthode de Hummer et Offeman [3].

Pour le spectre d'OGr (Fig.I.1(a) courbe noir), les pics correspondants aux groupes fonctionnels CO, COH, COC et OH ont disparu par rapport à celui d'OG [4, 5]. Ces changements observés dans le spectre IR de OGr sont attribués à l'élimination efficace de ces groupes fonctionnels de GO suite à sa réduction en utilisant l'extrait aqueux de la plante *Rosmarinus officinalis*. Par conséquent, l'extrait vert est efficace pour la réduction d'OG.

Le spectre FTIR du matériau composite OGr-Cu est présenté dans la figure (Fig.I (b)). Le pic d'absorption à 1521 cm^{-1} est relié à la liaison C=C du graphène. Le pic d'absorption à

3437 cm^{-1} correspond également à la présence d'eau dans l'échantillon. De plus, comme indiqué, l'intensité maximale des groupes fonctionnels oxygène dans OGr est considérablement réduite par rapport à l'oxyde de graphène. Les pics faibles dans la région inférieure à 1000 cm^{-1} sont liés à la présence des liaisons vibrationnelles Cu-O dans la structure OGr. Pour l'échantillon OGr, la large bande à 3440 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles de surface (-O-H), tandis qu'une autre bande autour de 1244 cm^{-1} est associée aux vibrations de flexion des liaisons H-O-H [6].

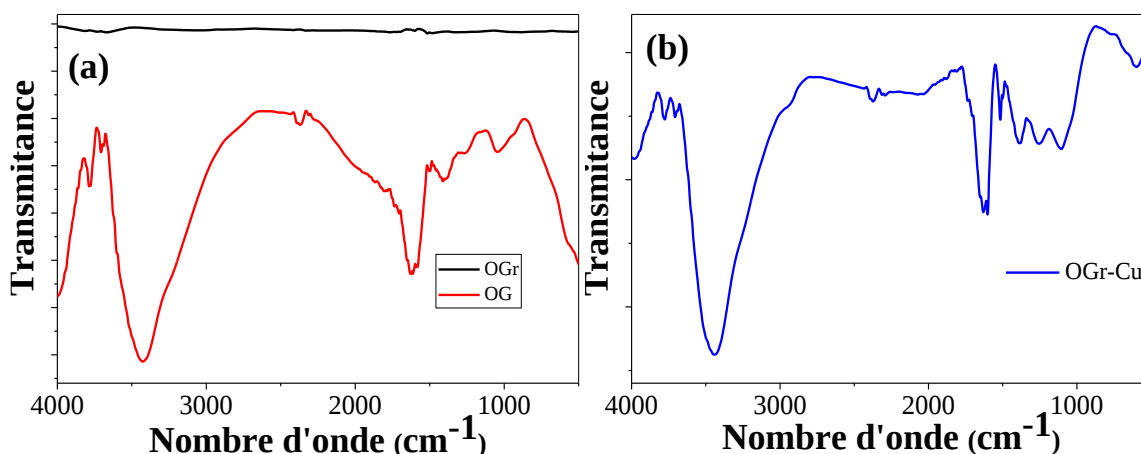


Figure III.1 : Spectres IR : (a) d'OG et OGr, (b) du matériau composite OGr-Cu.

III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'étude de la caractérisation structurale des matériaux exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X. Le principe de cette technique est de diffracter les rayons X sur une poudre. Ce qui permet à la fois de déterminer la nature ainsi que les phases cristalline ou amorphe d'un matériau, ainsi que ses différentes phases cristallines [7, 8].

La caractérisation par diffraction des rayons X des poudres du matériau composite OGr-Cu présente des pics caractéristiques du Cu et d'oxyde de graphène réduit.

Dans la figure III.2, on peut observer le spectre de diffraction des rayons X (XRD) pour l'échantillon OGr-Cu. Trois pics de réflexion sont présents aux angles approximatifs de $43,298^\circ$, $50,434^\circ$ et $74,133^\circ$, correspondant respectivement aux plans cristallins (111), (200) et (220) des particules métalliques de cuivre (JCPDS No. 65-9026) [6, 9-14]. De plus, un pic est observé à $24,029^\circ$, correspondant au graphène réduit (OGr) [6, 15]. Il convient de noter que, d'après la littérature, des études antérieures ont rapporté qu'un pic de diffraction à un angle de $2\theta = 12,2^\circ$ est observé pour le graphène oxydé (GO) en raison de la présence de groupes oxydés tels que les groupes carbonyle, hydroxyle et époxy [14]. L'absence de ce pic

dans le spectre DRX du matériau OGr-Cu confirme l'efficacité du traitement à l'extrait de plante de romarin pour réduire l'échantillon OG en graphène réduit (OGr) [16-18].

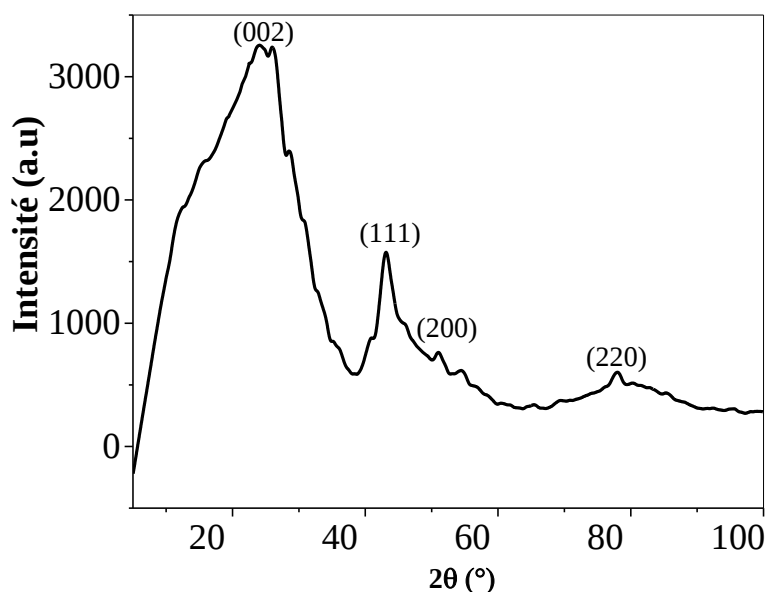


Figure III.2 : Diffractogramme de diffraction de rayons X du matériau composite OGr-Cu.

III.2. Application à la détection du pesticide diméthoate (DMT)

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-Cu (EPC/ OGr-Cu), comme capteurs électrochimiques pour la détection du pesticide diméthoate (DMT) en milieu tampon acétate. Il est à signaler que ces électrodes modifiées sont préparées selon le protocole expérimental cité dans le chapitre II. La technique électrochimique utilisée est la voltamétrie cyclique. Après le choix du capteur électrochimique adéquat, différents paramètres expérimentaux ont été 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. Effet des matériaux modifiant l'électrode de travail

Afin de déterminer l'électrode de travail offrant une sensibilité optimale pour la détection du diméthoate, une série d'essais a été réalisée sur différentes électrodes à base de pâte de carbone graphite non modifiée (EPC) et modifiée par les matériaux suivants à raison

de 6% : OG (EPC/OG6%), OGr (EPC/OGr6%), et OGr-Cu (EPC/OGr-Cu6%). Ces essais ont été réalisés dans un milieu électrolytique tampon acétate (pH 3,6) contenant une concentration de 1 μ M de diméthoate.

La figure III.3 illustre les voltampérogrammes enregistrés sur les différentes électrodes testées dans la gamme du potentiel allant de l'abandon jusqu'à 600 mV, avec une vitesse de balayage de 8 mV.s⁻¹.

L'analyse des résultats indique que l'électrode EPC ne montre aucun pic d'oxydation du DMT dans la gamme du potentiel examinée. Par conséquent, cette électrode n'est pas sensible à la détection du DMT. Les électrodes EPC/OG6% et EPC/OGr6% présentent des courants d'oxydation légèrement élevés, mais aucun pic d'oxydation significatif du DMT n'est observé.

Alors qu'un pic d'oxydation plus intense aux alentours de 310mV_{ECS} avec une intensité de 0,103mA est enregistrée sur l'électrode EPC/OGr-Cu6%. Le matériau composite OGr-Cu est donc le meilleur matériau pour une électrode de travail en termes de la détection du DMT. C'est celui qui présente la plus forte intensité d'oxydation indiquant une amélioration des performances du catalyseur OGr-Cu dans la réaction d'oxydation du DMT. Bien évidemment, l'amélioration de l'activité électrocatalytique observée est liée à la dispersion uniforme des particules métalliques du Cu sur les feuilles d'OGr en fournissant des sites plus actifs sur un réseau conducteur de grande surface de feuilles d'OGr.

Le pic anodique observé peut être attribué à l'oxydation directe du fragment amide du diméthoate en un groupe alcool. Étant donné l'absence du pic cathodique lors de l'analyse du voltampérogramme en balayage inverse, nous pouvons conclure que le processus d'électro-oxydation du diméthoate est irréversible [19, 20].

Parmi les différents matériaux testés, l'électrode EPC/OGr-Cu6% s'est avérée être le meilleur candidat pour la détection du diméthoate (DMT). Par conséquent, cette électrode sera sélectionnée pour les étapes ultérieures de notre travail.

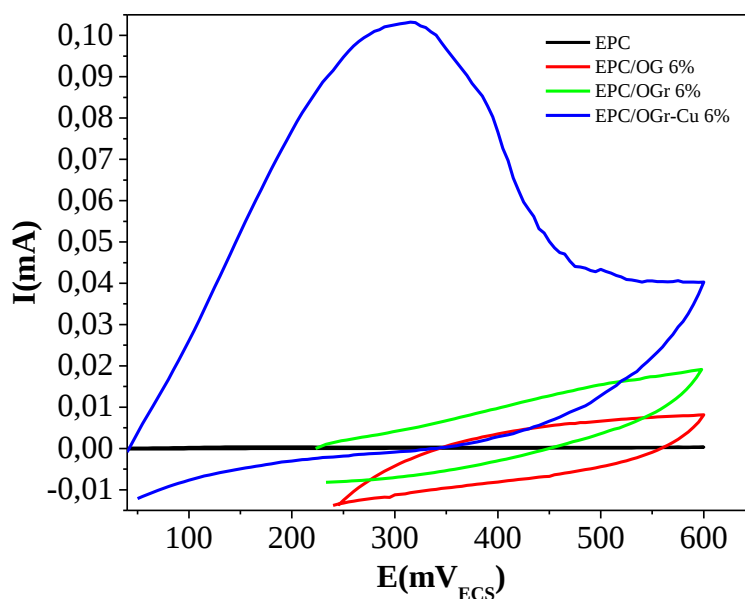


Figure III.3 : Voltampérogrammes d'Oxydation de diméthoate sur différentes électrodes dans la solution tampon acétate 0,1M et (pH= 3,6), [DMT] =1 μ M, v_b = 8mV.s⁻¹.

La figure III.4 présente les résultats d'une vérification de la détection de l'analyte DMT en utilisant l'électrode EPC/OGr-Cu6%. Cette vérification a été réalisée en comparant dans un milieu acétate à pH 3,6 en absence (blanc) et en présence de 1 μ M de DMT. Les résultats d'analyse révèlent une différence significative de l'allure des deux voltampérogrammes enregistrés. En effet, la présence de DMT dans le milieu acétate fait apparaître un pic bien défini attribué probablement à l'oxydation du DMT.

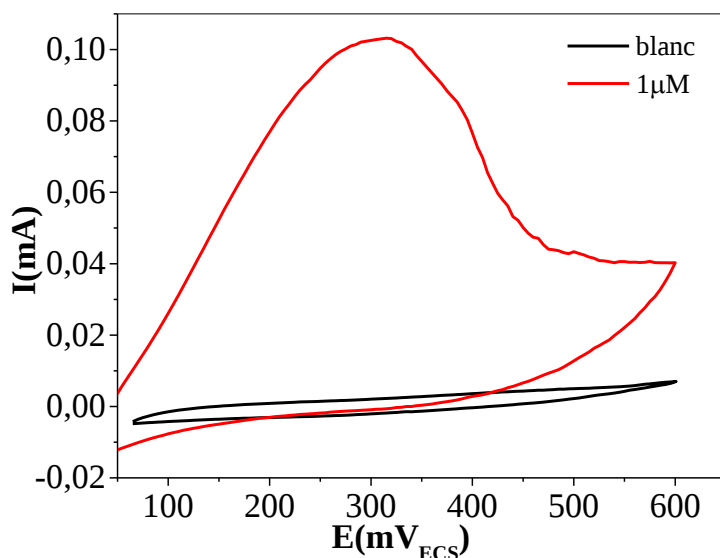


Figure III.4: Voltampérogrammes d'oxydation de diméthoate sur l'électrode EPC/OGr-Cu6% dans la solution tampon acétate 0,1M et (pH= 3,6) en absence blanc et en présence de 1μM de DMT, $v_b = 8\text{mV.s}^{-1}$.

III.2.1.2. Effet de la teneur en matériau composite OGr-Cu dans l'électrode à pâte de carbone (EPC)

Différentes teneurs en matériau composite OGr-Cu dans l'EPC ont été testées afin de définir la plus efficace pour la détection du DMT dans la solution électrolytique tampon acétate à pH 3,6 contenant 1μM en DMT et pour une vitesse de balayage de 8mV.s^{-1} .

La figure III.5 montre les voltampérogrammes d'oxydation de DMT sur les électrodes à pâte de carbone graphite modifiées, à différentes teneurs en matériau composite OGr-Cu (3%, 5%, 6% et 7%).

Les résultats montrent que le courant d'oxydation de diméthoate augmente avec l'augmentation de la teneur en matériau composite OGr-Cu de 3% jusqu'à 6%. Au-delà 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. Dans ce cas, l'EPC atteint la saturation avec 6% en matériau composite OGr-Cu 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 de notre travail est EPC/OGr-Cu6%.

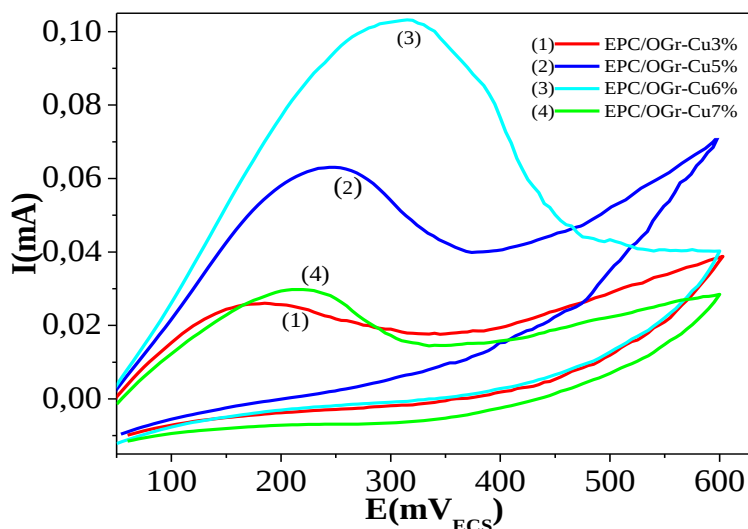


Figure III.5 : Voltampérogrammes d'oxydation de DMT sur l'EPC modifiée par le matériau composite OGr-Cu à différentes teneurs dans la solution tampon acétate 0,1M et pH= 3,6, [DMT] =1 μ M, v =8mV.s⁻¹.

III.2.1.3. Effet de la variation du pH de la solution tampon acétate

Afin de déterminer le pH optimal pour la détection du DMT, des tests ont été réalisés en utilisant différentes valeurs de pH de la solution tampon acétate (0,1 M). Les essais ont été effectués en utilisant la voltamétrie cyclique sur une électrode EPC/OGr-Cu6% dans une solution tampon acétate à des pH variant de 3,6 à 5,6, en présence de 1 μ M de DMT. Le comportement de l'oxydation électrochimique du DMT à la surface de l'électrode EPC/OGr-Cu6% est dépendant du pH de la solution tampon acétate (fig. III.6 (a)).

La variation du pH de 3,6 à 5,6 entraîne la diminution des potentiels des pics d'oxydation vers des valeurs plus négatives. Ceci est le résultat des réactions de déprotonation lors de l'oxydation accélérée à des valeurs de pH plus élevées. L'équation de régression linéaire pour le DMT (fig. III.6(b)) a été déterminée comme étant $E \text{ (mV)} = -55,28\text{pH} + 513,07$; ($R^2 = 0,997$). La pente est de -55,28 mV.pH⁻¹, ce qui est similaire à la valeur théorique de Nernst (-59 mV.pH⁻¹), indiquant un processus de transfert avec un nombre égal d'électrons et de protons [21].

Selon l'analyse réalisée, il a été déterminé que le pH optimal pour la solution tampon contenant du diméthoate est de 3,6, car une valeur de courant plus élevée a été détectée à ce pH.

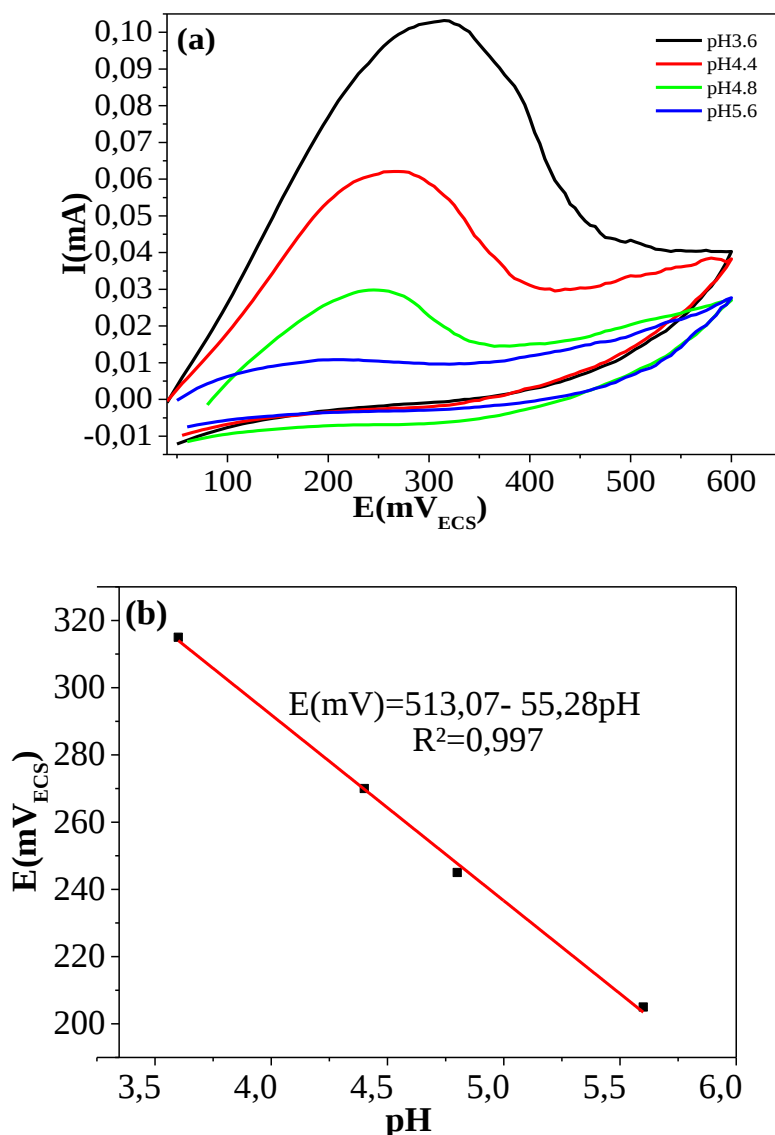


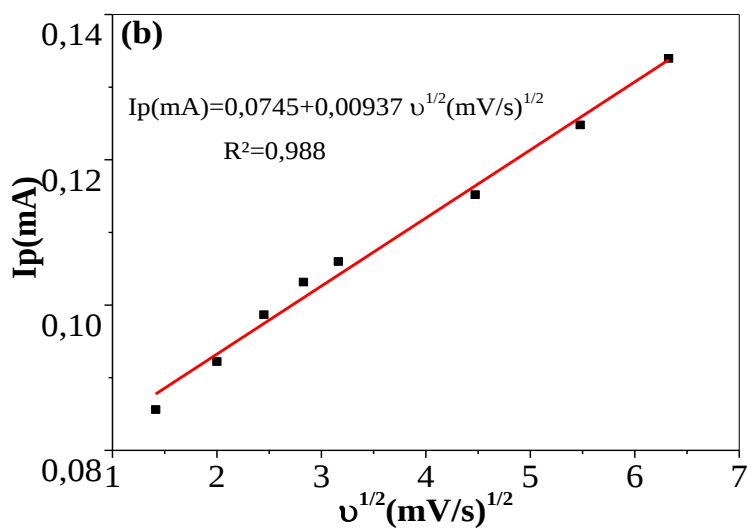
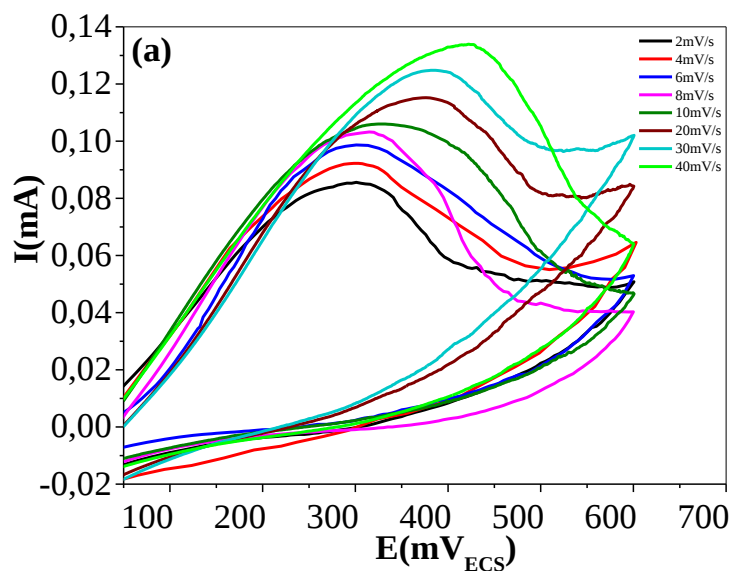
Figure III.6: (a) Voltampérogramme d'oxydation de DMT (1 μM) sur l'électrode EPC/OGr-Cu6%, dans la solution tampon acétate à différents pH, $v_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$. **(b)** relation linéaire du potentiel du pic d'oxydation avec pH de la solution tampon acétate.

III.2.1.4. 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.7 (a). Un déplacement positif du potentiel du pic d'oxydation (E_p) est observé avec la vitesse de balayage croissante de 2 à 40 mV.s^{-1} , indiquant la nature irréversible du processus d'oxydation. Les résultats présentés dans la figure III.8 (b) révèlent une évolution linéaire de I_p de l'oxydation de DMT avec la racine carrée des vitesses de balayage ($v^{1/2}$) ($I_p = 0,00937v^{1/2} + 0,0745$ avec ($R^2 = 0,988$)), démontrant que le processus d'électrode est contrôlé par diffusion [19].

D'autre part, la dépendance de la linéarité de $\log I_p$ sur le $\log v$ avec une pente de 0,1464 est obtenue (fig. III.7 (c)) et un coefficient de corrélation $R^2 = 0,987$. D'après la valeur

de cette pente, le processus d'oxydation du DMT sur EPC/OGr-Cu 6% n'est pas contrôlé par une diffusion pure (la valeur de 0,5 pour une diffusion pure). Il a subi une oxydation dans le cadre d'un processus mixte de diffusion et d'adsorption [19].



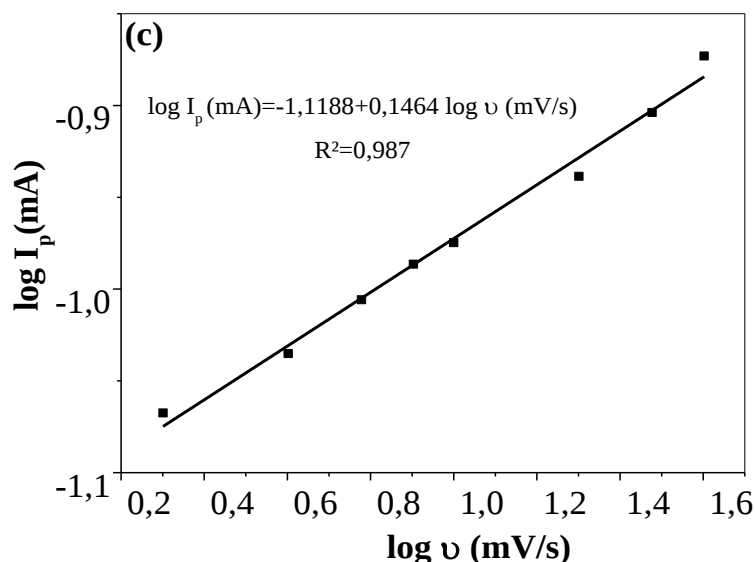


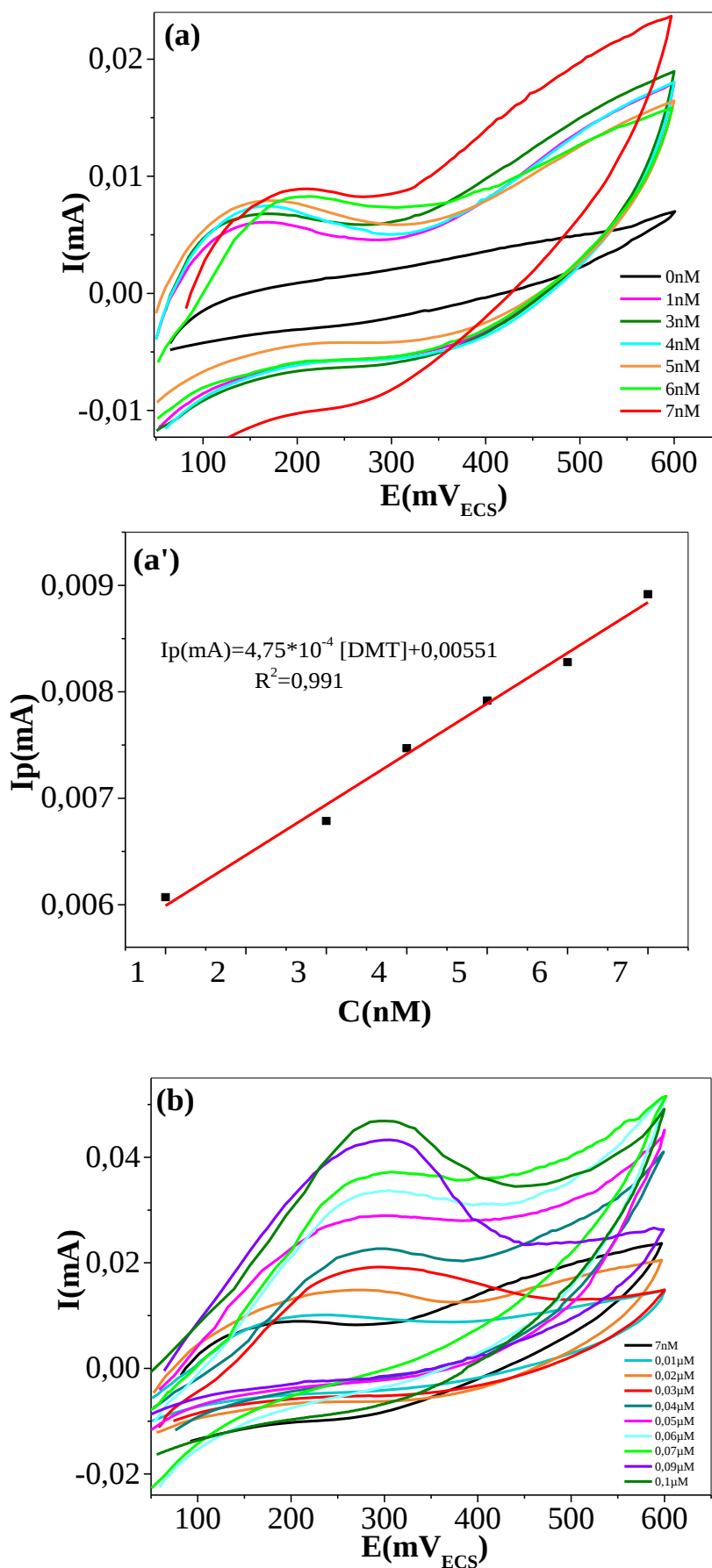
Figure III.7 :(a)Voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes vitesses de balayage sur l'électrode EPC/OGr-Cu6% dans la solution tampon à pH 3,6, [1μM] (b) relation linéaire du $I_p = f(v^{1/2})$, (c) $\log I_p = f(\log v)$.

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

Les figures III.8 (a), (b) et (c) illustrent les voltampérogrammes d'oxydation du DMT sur l'électrode EPC/OGr-Cu6%, dans une large gamme de concentrations allant de 0 à 3 μM en milieu acétate (0,1M) à un pH de 3,6. Afin de bien illustrer l'évolution des voltampérogrammes d'oxydation de DMT, des tracés ont été établis dans des gammes de concentration de DMT entre 0 à 7nM (fig. III.8 (a)), 7nM à 0,1 μM (fig. III.8 (b)) et 0,1 à 3 μM (fig. III.8 (c)).

En absence de DMT dans le milieu électrolytique aucun pic d'oxydation n'a été enregistré. Cependant, en présence de DMT à différentes concentrations, on observe l'apparition d'un pic d'oxydation aux alentours de 150 mV_{ECS} pour de faible concentration en DMT (1 à 5 nM), puis évolue dans le sens anodique avec l'accroissement de la concentration de DMT et se stabilise au potentiel 309mV_{ECS} pour des concentrations supérieures à 0,02 μM. Dans tous les cas le courant du pic augmente proportionnellement avec la concentration. A la lumière de ces résultats, l'électrode EPC/OGr-Cu6% a la capacité de détection de DMT pour des concentrations très faibles de 1nM.

Le tracé d' $I_p = f([DMT])$ donne trois droites linéaires (fig.III.8 (a'), (b') et (c')). De la droite linéaire obtenue aux faibles concentrations (1- 7nM), la sensibilité et la limite de détection de l'électrode EPC/OGr-Cu6% ont été déterminées. Dans ce cas, la sensibilité de l'électrode est de l'ordre de 0,475 mA/μM et la limite de détection de ce capteur électrochimie est estimée à 1,03nM.



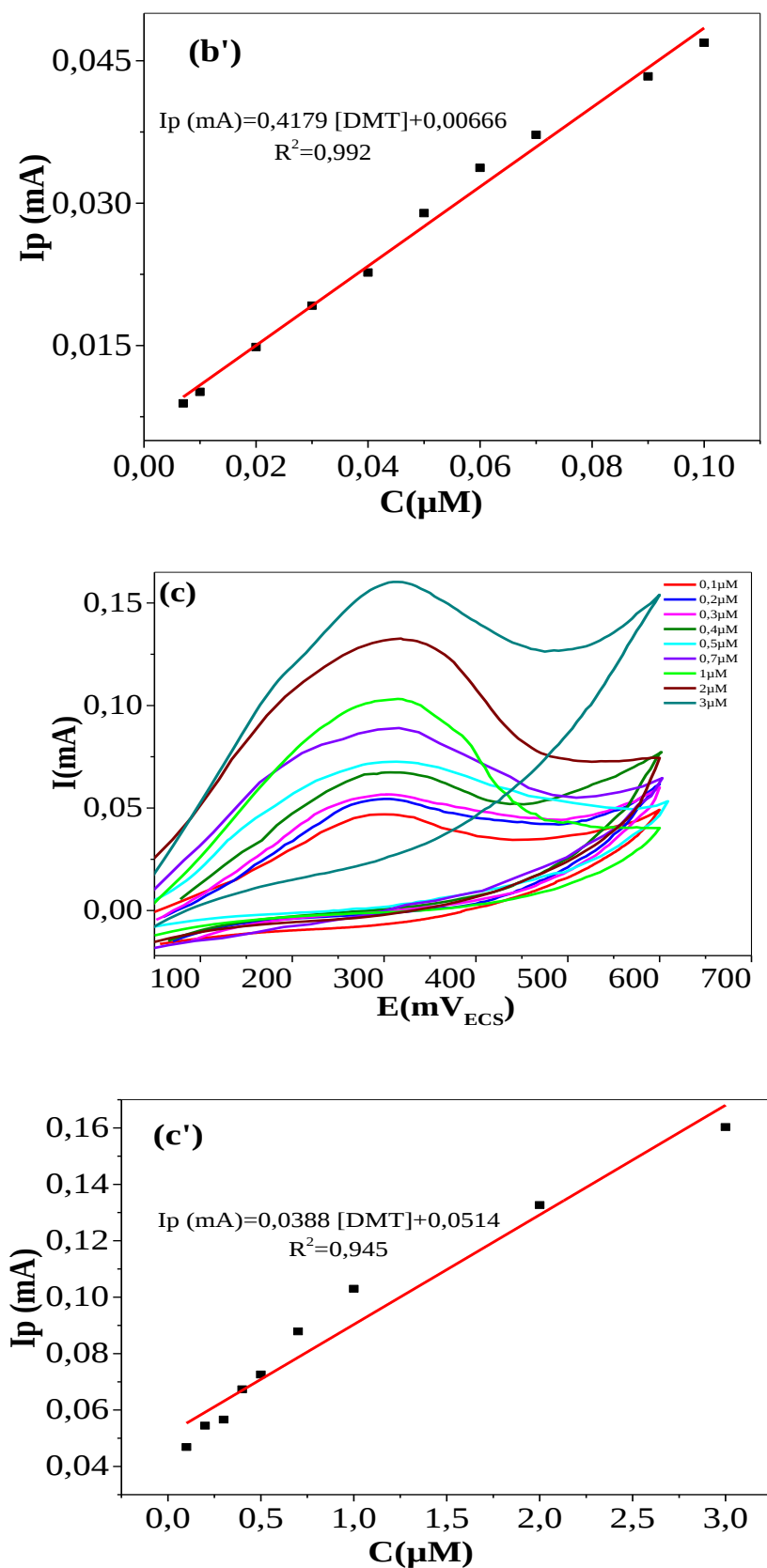


Figure III.8 : (a), (b) et (c) : Voltampérogrammes d'oxydation de DMT à différentes concentrations sur l'électrode EPC/OGGr-Cu 6% dans la solution tampon à pH = 3,6, $v_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$. (a'), (b') et (c') : relation linéaire du pic de courant d'oxydation avec la concentration de DMT.

Références Bibliographiques

- [1] S. Chaanyakun, N. Witit-Anun, N. Nuntawong, P. Chindaudom, S. Oaew, C. Kedkeaw, and P. Limsuwan, "Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets," *Procedia Engineering*, vol. 32, pp. 759-764, 2012.
- [2] Y. Wang, C. Li, T. Wang, X. Li, and X. Li, "Polylactic acid–graphene oxide-based materials for loading and sustained release of poorly soluble pesticides," *Langmuir*, vol. 36, pp. 12336-12345, 2020.
- [3] H.-J. Chen, Z.-H. Zhang, R. Cai, X. Chen, Y.-N. Liu, W. Rao, and S.-Z. Yao, "Molecularly imprinted electrochemical sensor based on amine group modified graphene covalently linked electrode for 4-nonylphenol detection," *Talanta*, vol. 115, pp. 222-227, 2013.
- [4] G. Singh, A. Kushwaha, and M. Sharma, "Electrochemistry of rGO-Cu₃H₂Mo₂O₁₀ cuboidal nanostructures: An effective detection of neurotransmitter dopamine in blood serum sample," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 880, p. 114889, 2021.
- [5] C. Manoratne, S. Rosa, and I. Kottegoda, "XRD-HTA, UV visible, FTIR and SEM interpretation of reduced graphene oxide synthesized from high purity vein graphite," *Mater. Sci. Res. India*, vol. 14, pp. 19-30, 2017.
- [6] H. Safajou, M. Ghanbari, O. Amiri, H. Khojasteh, F. Namvar, S. Zinatloo-Ajabshir, and M. Salavati-Niasari, "Green synthesis and characterization of RGO/Cu nanocomposites as photocatalytic degradation of organic pollutants in waste-water," *International journal of hydrogen energy*, vol. 46, pp. 20534-20546, 2021.
- [7] R. Eivazzadeh-Keihan, R. Taheri-Ledari, M. S. Mehrabad, S. Dalvand, H. Sohrabi, A. Maleki, S. M. Mousavi-Khoshdel, and A. E. Shalan, "Effective combination of rGO and CuO nanomaterials through poly (p-phenylenediamine) texture: utilizing it as an excellent supercapacitor," *Energy & Fuels*, vol. 35, pp. 10869-10877, 2021.
- [8] B. Sravani, Y. Chandrashekar, P. S. Chandana, T. Maiyalagan, and L. S. Sarma, "Bimetallic PtCu-decorated reduced graphene oxide (RGO)-TiO₂ nanocomposite for efficient oxygen reduction reaction," *Synthetic Metals*, vol. 266, p. 116433, 2020.
- [9] O. Dezellus, "Elaboration, microstructure et propriétés des interfaces dans les multimatériaux métalliques et céramiques," *Université Claude Bernard-Lyon I*, 2010.
- [10] J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, and A. A. Rahuman, "Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles," *Materials letters*, vol. 71, pp. 114-116, 2012.

- [11] Q. Zhang, Q. Luo, Z. Qin, L. Liu, Z. Wu, B. Shen, and W. Hu, "Self-assembly of graphene-encapsulated Cu composites for nonenzymatic glucose sensing," *ACS omega*, vol. 3, pp. 3420-3428, 2018.
- [12] Q. Zhang, Z. Qin, Q. Luo, Z. Wu, L. Liu, B. Shen, and W. Hu, "Microstructure and nanoindentation behavior of Cu composites reinforced with graphene nanoplatelets by electroless co-deposition technique," *Scientific reports*, vol. 7, p. 1338, 2017.
- [13] D. Zhang, N. Yin, C. Jiang, and B. Xia, "Characterization of CuO–reduced graphene oxide sandwiched nanostructure and its hydrogen sensing characteristics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 2763-2768, 2017.
- [14] A. El Alami, "Mise en oeuvre de biocapteurs en vue de la détection de pesticides dans l'eau par diffusion Raman exaltée," Université du Maine, 2017.
- [15] M. Devi and A. Kumar, "Enhanced electrochemical performance of in situ reduced graphene oxide–polyaniline nanotubes hybrid nanocomposites using redox-additive aqueous electrolyte," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, p. 085501, 2018.
- [16] C. Li, Z. Zhuang, X. Jin, and Z. Chen, "A facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract," *Applied Surface Science*, vol. 422, pp. 469-474, 2017.
- [17] J. Yang, X. Xia, K. He, M. Zhang, S. Qin, M. Luo, and L. Wu, "Green synthesis of reduced graphene oxide (RGO) using the plant extract of *Salvia spinosa* and evaluation of photothermal effect on pancreatic cancer cells," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1245, p. 131064, 2021.
- [18] R. M. Dominic, P. Punniyakotti, B. Balan, and S. Angaiah, "Green synthesis of reduced graphene oxide using *Plectranthus amboinicus* leaf extract and its supercapacitive performance," *Bulletin of Materials Science*, vol. 45, pp. 1-8, 2022.
- [19] R. Elshafey, G. F. Abo-Sobehy, and A.-E. Radi, "Graphene oxide/graphene quantum dots: A platform for probing ds-DNA-dimethoate interaction and dimethoate sensing," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 899, p. 115678, 2021.
- [20] A. Fdez-Sanroman, V. Acevedo-Garcia, M. Pazos, M. Á. Sanromán, and E. Rosales, "Iron-doped cathodes for electro-Fenton implementation: Application for pymetrozine degradation," *Electrochimica Acta*, vol. 338, p. 135768, 2020.
- [21] B. J. Matsoso, B. K. Mutuma, C. Billing, K. Ranganathan, T. Leretholi, G. Jones, and N. J. Coville, "Investigating the electrochemical behaviour and detection of uric acid on ITO electrodes modified with differently doped N-graphene films," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 833, pp. 160-168, 2019.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette étude consiste à développer un composite d'oxyde de graphène réduit modifié par des particules de cuivre métallique (OGr-Cu). L'étape de réduction est réalisée en utilisant l'extrait aqueux de la plante romarin. Ce matériau composite est appliqué à la détection du pesticide diméthoate (DMT)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la préparation de l'extrait de romarin par extraction à reflux à l'eau. Parallèlement, cette étude s'est concentrée sur la synthèse de l'oxyde de graphène en utilisant une méthode Hummer modifiée. Ensuite, cet extrait a été utilisé comme agent réducteur des ions cuivre et de l'oxyde de graphène en milieu aqueux.

La détection du pesticide DMT a été réalisée à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée avec le composite OGr-Cu. Nous avons identifié les conditions optimales pour la détection du diméthoate à savoir un pH de la solution tampon acétate 0,1M de 3,6 et une teneur massique en matériau composite OGr-Cu de 6% dans l'EPC.

Nous avons confirmé expérimentalement qu'un changement de pH de 3,6 à 5,6 entraîne une diminution du potentiel de pic d'oxydation, le rendant plus négatif. Ce changement potentiel est attribué à des réactions de déprotonation accélérées à des niveaux de pH plus élevés pendant l'oxydation. L'équation de régression linéaire pour le DMT a été déterminée comme suit : $E \text{ (mV)} = -55,28\text{pH} + 513,07$ ($R^2 = 0,997$). La pente de $-55,28 \text{ mV.pH}^{-1}$ est similaire à la valeur théorique de Nernst (-59 mV.pH^{-1}), suggérant un processus de transfert avec un nombre égal d'électrons et de protons.

Une étude a été menée sur l'effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation du diméthoate, révélant un déplacement positif du potentiel du pic avec l'augmentation de la vitesse de balayage, de 2 à 40 mV.s^{-1} . Ce déplacement indique 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 du 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 relation linéaire entre $\log I_p$ et $\log V$ avec une pente de 0,1464 indique que le processus d'oxydation du DMT sur EPC/OGr-Cu 6%

n'est pas contrôlé par diffusion pure. Cela signifie qu'il subit une oxydation dans le cadre du processus de mélange de diffusion et d'adsorption.

L'évolution des pics d'oxydation du DMT est directement proportionnelle à leurs concentrations. Ainsi, le courant catalytique varie de manière linéaire avec la concentration de DMT dans l'intervalle allant de 0 μM à 3 μM , avec une sensibilité de l'électrode d'environ 0,475 mA/ μM et une limite de détection de 1,03 nM. Ces résultats indiquent que l'électrode EPC/OGr-Cu6% est capable de détecter le DMT à des concentrations très faibles, jusqu'à 1 nM.

L'électrode de travail EPC/OGr-Cu 6% s'est révélée être un candidat prometteur pour la détection du pesticide DMT et l'influence de certains paramètres a été mise en évidence. Bien que le capteur développé présente des propriétés intéressantes, il reste encore des perspectives à explorer. Nos principaux objectifs pour la poursuite de ce travail sont les suivants :

- Utiliser la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) pour étudier la structure nanométrique du matériau composite synthétisé.
- Évaluer la reproductibilité des résultats obtenus par le capteur.
- Effectuer des tests en conditions naturelles pour évaluer les performances du capteur dans des environnements réels.

De plus, il est souhaitable d'élargir l'étude de la détection à d'autres pesticides et de poursuivre l'exploration du mécanisme et de la cinétique de détection du pesticide DMT.

RESUME

La pollution de l'environnement par les pesticides est un problème actuel majeur nécessitant une action urgente pour y remédier. Il existe des méthodes de de détection des pesticides, telles que les méthodes électrochimiques, qui se distinguent par leur rapidité, leur efficacité et leur sensibilité, ainsi que par leur coût relativement faible. Ces méthodes permettent de détecter les pesticides en temps réel, ce qui en fait un outil précieux pour surveiller et contrôler l'utilisation de ce pesticide.

Par conséquent, l'objectif de ce travail est de développer un nouveau matériau composite respectueux de l'environnement à base d'oxyde de graphène réduit modifié avec des particules de cuivre métallique (OGr-Cu) à l'aide de l'extrait aqueux de la plante romarin, comme agents réducteurs et stabilisants. Ce matériau composite est ensuite utilisé pour modifier une électrode à pâte de carbone (EPC/OGr-Cu) et appliqué comme capteur électrochimique pour la détection du pesticide diméthoate (DMT) en milieu tampon acétate. Cette étude est développée en utilisant la technique de voltamétrie cyclique, ainsi plusieurs paramètres électrochimiques et analytiques sont optimisés. Les résultats obtenus montrent que l'électrode de travail EPC/OGr-Cu est un bon candidat pour la détection du pesticide DMT.

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

ABSTRACT

The pollution of the environment by pesticides is a major current problem that requires urgent action to address. Electrochemical methods, such as those used for pesticide detection, are notable for their speed, efficiency, sensitivity, and relatively low cost. These methods enable real-time detection of pesticides, making them valuable tools for monitoring and controlling pesticide usage.

Therefore, the objective of this work is to develop a new environmentally friendly composite material based on reduced graphene oxide modified with metallic copper particles (rGO-Cu). This modification is achieved using an aqueous extract of the rosemary plant as reducing and stabilizing agents. The resulting composite material is then applied to modify a carbon paste electrode (CPE/rGO-Cu) and used as an electrochemical sensor for the detection of the pesticide dimethoate (DMT) in an acetate buffer medium. This study utilizes the cyclic voltammetry technique, optimizing various electrochemical and analytical parameters. The obtained results demonstrate that the CPE/rGO-Cu working electrode is a promising candidate for the detection of the DMT pesticide.

Keywords: pesticide, dimethoate (DMT), rosemary, carbon paste electrode (CPE), graphite carbon (CG), electrochemical sensor, reduced graphene oxide (rGO), copper (Cu).

