

Université KASDI-MERBAH Ouargla
Faculté des sciences appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Génie des Procédés.

Spécialité : Génie Chimique.

Présenté par :

BELKACEM Raihana

Thème :

**PRÉPARATION D'UN CAPTEUR ÉLECTROCHIMIQUE A BASE D'UN POLYMÈRE À
EMPREINTE MOLÉCULAIRE COMBINÉ AVEC L'OXYDE DE GRAPHÈNE RÉDUIT PAR
UN EXTRAIT DE PLANTE POUR LA DÉTECTION DES PLLUANTS ORGANIQUES**

Soutenu publiquement le : 14/06/2022

Devant le jury composé de :

Mr. AZEDDINE Rouane	M.A.A.	Président	UKM Ouargla.
Mr. ATTIA Abbas	M.A.A.	Examineur	UKM Ouargla.
Mr. ACHI Fethi	M.C.A.	Rapporteur	UKM Ouargla.

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés **dans le Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- chimiques (C.R.A.P.C)** de l'Université **Kasdi Merbah** Ouargla, sous La direction du **Dr. ACHI Fethi**.

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ma formation et pourvoir réaliser ce travail de recherche et qui grâce à lui je suis arrivé à ce stade.

Je tiens à remercier Monsieur **ACHI Fethi**, de m'avoir encadré, suivie avec intérêt l'avancement de mon travail. Je tiens également à le remercier pour son sérieux, sa droiture, ses qualités humaines ainsi que la confiance qu'il a placée en moi. Il m'a servi de guide tout au long de ce travail. Qu'il veuille bien accepter mes profondes reconnaissances pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigué.

Mes remerciements vont également au responsable de laboratoire (C.R.A.P.C) Monsieur **BELKHALFA Hakim** et tous les membres du centre qui m'ont ouvert les portes et qui ont tout mis à ma disposition pour me permettre de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie également Monsieur **BENMOUSSA Fateh** pour son aide à la partie pratique et toutes ses explications et conseils, alors merci beaucoup.

Je tiens à remercier les membres du jury pour leur présence, pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail.

J'adresse également des remerciements à tous les enseignants du département de Génie des Procédés de l'université d de Kasdi Merbah de Ouargla.

Je souhaite remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin ou de prêt pour la réalisation de ce mémoire.

BELKACEM Raihana

DÉDICACES

A la lumière de mes yeux, mes pas et le bonheur de ma vie sont restés, à "ma mère **Habiba**" et à ma deuxième mère "**GHANIA**", qui ont étanché de leur tendresse et de leur chaleur je me suis réfugié, et de leur lumière j'ai été guidés et par leur vue, je les ai suivis et suivis aussi longtemps que j'ai pu, à qui la langue désire prononcer, et l'œil a flotté de leur solitude, ils m'ont souhaité Ma vision est d'atteindre ce Succès, et si Dieu le veut, ce jour sera venu et je leur dédierai ce travail.

A mon père vertueux "**ABD EL DJABAR**", qui m'a appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, qui représente pour moi un symbole de bonté par excellence, une source de tendresse et un exemple de sincérité qui ne cesse de m'encourager. A mon frère "**MOHAMED TAMAM**" et mon frère "**MOUTEZ BELLAH**" A ma chère sœur "**DJIHAD NOUR ELHOUDA**" Aux poussins de ma vie "**MEHAMED AMER**" et "**SIDRA**"

A tous les membres de ma famille. Au meilleur qui m'a connu, mon amie "**Safaa**", à tous mes amis et Collègues qui me connaissent de près ou de loin. A tous ceux qui me sont chers avec affection et amour, à tous ceux qui nous ont appris une lettre, à nos chers professeurs, professeurs de l'**UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA**, et en particulier à mon encadreur "**Dr ACHI FETHI**" je leur dédie cet humble

Travail pour eux.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à rendre ce projet possible, à tous ceux qui m'ont donné, en somme, la force de continuer, nous disons merci.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	i
DEDICACES	ii
SOMMAIRE	iii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	vii
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	ix

CHAPITRE I : Technique de l'impression des polymères à empreinte moléculaire (MIPs)

1. Introduction	1
2. Technique de l'impression des polymères à empreinte moléculaire (MIPs)	2
2.1. Définition des MIPs	2
2.2. Principe des MIPs.....	2
2.3. Méthodes de préparation de MIPs	2
2.3.1. Polymérisation en masse	3
2.3.2. Polymérisation par gonflement en plusieurs étapes	3
2.3.4. Polymérisation en suspension.....	4
2.3.5. Polymérisation par précipitation.....	5
2.3.6. Polymérisation par impression de surface	5
3. Généralités sur l'oxyde de graphène.....	5
3.2 Synthèse de l'oxyde de graphène (Go)	6
3.3. Formation de l'oxyde de graphène	6
3.4. Principales utilisations de l'oxyde de graphène	7
3.5. Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphène	7
3.5.1 Méthodes d'oxydation du graphène	8
3.5.2. Méthode d'exfoliation du graphène	8
4. Méthodes de réduction de l'oxyde graphène (rGo).....	8
5. Introduction sur les capteurs électrochimiques.....	9
5.1. Définition des capteurs électrochimiques à base de MIP	9
5.2. Étapes de construction des capteurs à base de MIPs.....	9
6. Paramètres de la performance analytique d'un capteur électrochimique.....	10
6.1. Limite de détection (L.O.D.)	10
6.2. Gamme de linéarité (L.R.).....	10
6.3. Sensibilité.....	10
6.4. Limite de quantification (L.O.Q.)	11

6.5. Temps de réponse.....	11
6.6. Stabilité.....	11
6.7. Répétabilité.....	11
7. Techniques de caractérisation	11
7.1. Techniques physico-chimiques	12
7.1.1. Diffraction de rayon X (DRX).....	12
8.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	14
7.2. Techniques électrochimiques	15
8.2.1 Voltamétrie cyclique	15
8.2.2. Ampérométrie	15
8.2.3 Conductométrie.....	16
8.2.4. Conductance et détecteurs de conductivité.....	16
8. Conclusion	18
Références.....	19

CHAPITRE II : Synthèse du nanocomposite à base de polymères à empreinte moléculaire MIPS/rGo

1. Introduction	22
2. Matériels et méthodes.....	23
2.1 Méthode de synthèse de l'oxyde de graphène (Go)	23
2.2. Extraction de la plante comme agent réducteur.....	24
2.2.1. Synthèse d'extrait de l' <i>Allium Sativum</i>	24
2.3. Préparation des solutions	26
2.3.1. Solution électrolytique	26
3. Mesures électrochimiques.....	27
3.1. Cellule électrochimique.....	28
3.1.1. L'électrode de travail (électrode).....	28
3.2 Modification de la surface de l'électrode de travail	29
4. Conclusion	30
Références.....	31

CHAPITRE III : Préparation du capteur à base de rGo-AgNPs/AuE

1. Introduction	32
2. Caractérisation physico-chimique du nanocomposite synthétisé	33
2.1.1. Caractérisation de l'oxyde de graphène	33
2.1.2 Caractérisation de composé AgNPs	33
2.1.3. Analyse par diffraction de rayons X (DRX) de (Go) (rGo).....	34

2.1.4 Caractérisation par (FT-IR) de (Go) et de (AgNPs-rGo).....	34
2.2. Caractérisation électrochimique	35
2.2.1. Caractérisation électrochimique des électrodes modifiées	35
2.2.2. Détection électrochimique du pentachlorophénol (PCP)	36
2.2.3. Stabilité électrochimique	38
3. Détermination des paramètres analytiques du capteur de (PCP).....	38
3.1. Calcul de la limite de détection (LOD)	38
3.2. Calcul de la limite de quantification (LOQ).....	38
3.3. Calcul de la gamme de linéarité et de la sensibilité du capteur	39
3.4. Performance analytique des capteurs.....	39
5. Conclusion.....	40

CONCLUSION GÉNÉRALE

LISTE DES FIGURES

N° de la figure	Titre de la figure	N° de page
CHAPITRE I		
Figure. I. 1	Principe de processus de l'impression moléculaire des polymères	2
Figure. I. 2	Polymérisation multi-étapes imprimée moléculairement	4
Figure. I. 3.	Méthode simple montrant la polymérisation en suspension	4
Figure. I. 4	Polymérisation d'impression sur la surface des couches	5
Figure. I. 5	Allotropes de carbone : graphène au fullerène, nanotubes à paroi unique (SWCNT), Nanotubes à parois multiples (MWCNTs)	6
Figure. I.6.	Formation de l'oxyde de graphène par l'oxydation d'une feuille de graphène	7
Figure. I. 7	Exfoliation de l'oxyde de graphène pour obtenir des feuilles	8
Figure. I. 8.	Étapes de construction des capteurs à base de MIPs	10
Figure. I. 9	Faisceau de rayon X traversant un matériau. A) Rayon diffracté, B) Rayon diffusé à un électron	13
Figure. I.10	A) Principe de fonctionnement de la Microscopie électronique à balayage (MEB). B) Appareil du Microscope électronique à balayage (MEB)	14
Figure. I.11	Schéma descriptif de la voltamogramme cyclique $I=f(E)$.	15
Figure. I.12	Description du mécanisme de mesure de la conductivité	17
CHAPITRE II		
Figure. II. 1	Étapes de la synthèse de l'oxyde de graphène (Go)	24
Figure. II.2	Étapes de préparation de la plante Allium Sativum	24
Figure. II.3	Étapes de préparation de l'oxyde graphène réduit par la plante Allium Sativum	25
Figure. II.4	Étapes de préparation de la solution	26
Figure. II.5	Étapes de préparation de pentachlorophénol (PCP)	26
Figure. II.6	Dispositif expérimental pour les mesures voltampérométriques	27
Figure. II.7	Cellule électrochimique à trois électrodes pour les mesures voltampérométriques	28
Figure. II.8	L'électrode de travail	28

LISTE DES FIGURES

Figure. II.9	Électrode auxiliaire	29
Figure. II.10	Une électrode de référence	29
CHAPITRE III		
Figure. III. 1	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de l'oxyde de graphène	33
Figure. III. 2	Analyse par microscope électronique à balayage de l'oxyde de graphène réduit par les particules d'argent.	33
Figure. III. 3	Analyse par diffraction de rayons X (DRX) (a) GO et (b) rGo- AgNPs	34
Figure. III. 4	Analyse par diffraction par spectrpscpie infrarouge à transformée de Fourier d X (FT-IR) (a) GO et (b) AgNPs X ((FT-IR)	35
Figure. III. 5	Voltammogrammes cycliques de l'électrode d'Or AuE (ligne noire), et de l'électrode modifiée, par GO/AuE (ligne rouge), rGo-AgNPs/AuE (ligne bleue), V= 100mv/s, pH=7, 4, solution tampon (0.1M); potentiel de balayage (-200 à 600mV).	36
Figure III. 6	Réponses électrochimiques du capteur à base de rGo-AgNPs/AuE. A) Courbes du voltamètre cyclique (CV) pour différentes vitesses de balayage. B) Variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage(PBS 0.1M, pH=7.4). Réponses électrochimiques du capteur à base d'AgNPs-rGo/AuE.	37
Figure III. 7	Stabilité électrochimique : Voltamétrie cyclique pour 30 cycles successifs dans une solution saline de tampon de phosphate de 0,1 m pH = 7,4 ; Taux de balayage 100 mV/s; Potentiel de balayage (100 à 800 mV)	38

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau I. 1 Comparaison entre les méthodes de préparation du MIP	03
--	----

CHAPITRE III

Tableau .III. 1 Paramètres analytiques du capteur AgNPs-rGo/AuE pour la détection du Pentachlorophénol (PCP).....	10
--	----

Tableau .III. 2 Comparaison des performances analytiques de différents capteurs pour la détection du PCP.....	11
--	----

NOMENCLATURE

AuE	Electrode d'or
CV	Cyclic voltammetry
DRX	Diffraction des rayons-X
E1/2	Potentiel de mi-vague.
Epa	Potentiel de pic anodique,
Epa /2	Potentiel à mi-hauteur de pic anodique
Epc	Potentiel de pic cathodique
Epc /2	Potentiel à mi-hauteur de pic cathodique
FT-IR	Infrarouge à transformée de fourier
G	Conductance
Go	Oxyde de graphène
Ipa	Courant de pic anodique
Ipc	Courant de pic cathodique
L	Distance séparant les deux électrodes
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
LR	Linéaire range
m	La masse
MIPs	polymères à empreinte moléculaire
NPs	Nanoparticules
PCP	Pentachlorophénol
rGo	Oxyde de graphène réduit
rGo-(AgNPs)	Oxyde de graphène réduit par Nanoparticules d'argent
S	Simens
σ	conductivité

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution de l'environnement par les substances chimiques est un processus de dégradation indésirable qui menace quotidiennement l'équilibre de l'écosystème (Luongo, Thorsén, et Östman 2014). Les composés chimiques très toxiques provoquent des dégâts et menacent de manière directe et indirecte la santé de l'être vivant. Parmi ces polluants, on cite les composés organiques qui ont l'aptitude de former des complexes très toxiques même à l'état de trace. Les méthodes classiques appliquées pour l'évaluation de ces polluants sont généralement très coûteuses et nécessitent toute une installation et parfois demandent beaucoup de temps (Babushok et al. 2007). La détection rapide de ces polluants et en temps réel sur le site pollué est une nécessité absolue. Notamment avec la multiplication des sites industriels où se produisent quotidiennement des rejets de déchets liquides (Xiyan Lu et al. 1997). Parmi ces polluants, le pentachlorophénol (PCP) est considéré comme un élément chimique très toxique et peut être nocif sur la santé humaine (Crosby 1981). Son utilisation en agriculture double sa toxicité, en plus, il est classé cancérigène (Jianlong et al. 2000).

La détection des composés polluants par les capteurs électrochimiques à base de nanomatériaux est une méthode très efficace à cause de sa simplicité et de sa réponse rapide. En plus, les capteurs électrochimiques sont très sélectifs et peuvent assurer des mesures sur sites (Tajik et al. 2021). Ces capteurs sont préparés par la synthèse des couches sensibles à la détection qui est généralement à base des nanomatériaux catalytiques très actifs (Tételin et al. 2003). Ces matériaux composites doivent assurer une large diffusion des espèces électrochimiques ce qui assure par la suite une détection très rapide de l'analyte à détecter (Li et al. 2017).

La problématique de ce mémoire est de préparer un capteur électrochimique pour la détection des composés organiques. Le pentachlorophénol (PCP) est choisi comme élément cible. Dans ce travail, nous avons appliqué la méthode de l'empreinte moléculaire (MIP) pour la préparation de l'interface catalytique combinée avec l'oxyde de graphène réduit. La méthode de réduction du graphène choisie dans ce travail est basée sur l'utilisation d'un extrait naturel d'une plante.

L'analyse et la caractérisation du matériau synthétisé s'est effectué dans ce travail par plusieurs techniques pour contrôler parfaitement la structure physico-chimique du composite. La composition chimique du matériau à base de (AgNPs-rGo) est effectuée par la technique de la diffraction par rayon X (DRX). La morphologie est

Caractérisée par la microscopie électronique à balayage (MEB), aussi la caractérisation électrochimique est effectuée pour optimiser les conditions expérimentales.

Le travail de ce mémoire est réparti en trois chapitres : Le premier chapitre présente l'étude bibliographique qui touche les axes suivants :

- Des généralités sur les techniques de l'impression des polymères à empreinte moléculaire (MIPs) et sur l'oxyde de graphène où les méthodes de réduction de l'oxyde graphène (rGo) sont expliquées en détail.
- Une introduction sur les capteurs électrochimiques et ces paramètres de la performance analytique sont aussi discutés.
- Le chapitre se termine par l'explication des techniques de caractérisation : physico-chimiques et électrochimiques des matériaux composites.

Le deuxième chapitre montre le matériel utilisé et les méthodes appliquées pour la préparation du composite à base de (MIP-rGo). La méthode de l'extraction de la plante comme agent réducteur de l'oxyde de graphène (Go) est présentée dans ce chapitre en détail. Le matériel utilisé pour les mesures électrochimiques est présenté à la fin de ce chapitre.

Le troisième chapitre présente la caractérisation physico-chimique du nanocomposite préparé et les réponses électrochimiques du capteur préparé pour la détection du pentachlorophénol. La performance analytique du capteur est évaluée où les paramètres analytiques du capteur sont déterminés comme la limite de détection et la gamme de linéarité.

A la fin de ce mémoire, une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

RÉFÉRENCES (INTRODUCTION GÉNÉRALE)

Luongo G, Thorsén G, Östman C. Quinolines in clothing textiles—a source of human exposure and wastewater pollution? *Anal Bioanal Chem.* 2014; 406(12):2747-2756. doi:10.1007/s00216-014-7688-9

Babushok VI, Linstrom PJ, Reed JJ, et al. Development of a database of gas chromatographic retention properties of organic compounds. *Journal of Chromatography A.* 2007; 1157(1-2):414-421. doi:10.1016/j.chroma.2007.05.044

Xiyang Lu, Guoying Chen, Lijun Xia, Guangzhong Guo. Total synthesis of both enantiomers of melodorinol. Redetermination of their absolute configurations. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1997; 8(18):3067-3072. doi:10.1016/S0957-4166(97)00373-X

Crosby DG. Environmental chemistry of pentachlorophenol. *Pure and Applied Chemistry.* 1981; 53(5):1051-1080. doi:10.1351/pac198153051051

Jianlong W, Yi Q, Horan N, Stentiford E. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology.* 2000;75(2):157-161. doi:10.1016/S0960-8524(00)00041-9

Tajik S, Beitollahi H, Garkani Nejad F, et al. Performance of metal–organic frameworks in the electrochemical sensing of environmental pollutants. *J Mater Chem A.* 2021; 9(13):8195-8220. doi:10.1039/D0TA08344E

Tételin A, Pellet C, Laville C, N’Kaoua G. Fast response humidity sensors for a medical microsystem. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2003; 91(1-3):211-218. doi:10.1016/S0925-4005(03)00090-X

Li T, Wu Y, Huang J, Zhang S. Gas sensors based on membrane diffusion for environmental monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2017; 243:566-578. doi:10.1016/j.snb.2016.12.026

CHAPITRE I : Technique de l'impression des polymères à empreinte moléculaire (MIPs)

1. Introduction

Le rejet massif de polluants doit être détecté avec précision. Les capteurs électrochimiques à base des nanomatériaux chimiques (Cernat et al. 2015). Fournissent des mesures en temps réel et sont très performant pour la détection des polluants chimiques (Li et Zhu 2020). Les capteurs préparés par la méthode de l'impression moléculaire des polymères (MIPs) (Ahmad et al. 2019). Sont très sélectifs et peuvent facilement être préparés.

Cette méthode est basée sur l'utilisation des polymères à empreinte moléculaire (MIP) (Saylan et al. 2019). Comme des récepteurs artificiels préparés avec une matrice (Vasapollo et al. 2011). Un monomère fonctionnel et un agent de réticulation. Le monomère fonctionnel interagit avec le gabarit en formant un complexe appelé "complexe de pré-polymérisation" en présence d'un agent de réticulation, le complexe est copolymérisé pour obtenir un polymère réticulé. Après polymérisation, les groupes des polymères fonctionnels sont maintenus en position pour former une coque de type coulée (Lanza et Sellergren 1999). La dernière étape consiste alors à extraire les molécules cibles du polymère.

Nous présentons ici une étude bibliographique sur les méthodes de construction des composites à base de MIPs et leur application. Aussi, des généralités sur la synthèse et la formation de l'Oxyde de graphène et les méthodes de réduction de l'oxyde de graphène ainsi que les principales utilisations sont abordées dans ce chapitre. Une description sur l'utilisation des capteurs électrochimiques comme outils analytiques, leur principe de fonctionnement et leur application pour la détection des polluants ainsi que leur classification selon la technique électrochimique adoptée. A la fin de ce chapitre, les différents paramètres déterminant la performance du capteur électrochimique sont présentés avec une brève définition du principe des techniques de caractérisations physico-chimiques.

2. Technique de l'impression des polymères à empreinte moléculaire (MIPs)

2.1. Définition des MIPs

L'empreinte moléculaire est un processus où la molécule cible agit comme un modèle autour duquel interagissent et réticulent les monomères sont arrangés et copolymères pour former une coque moulée.

Le processus de l'impression moléculaire constitue de trois étapes, la première étape consiste à mettre en contact le polymère et la molécule cible dans des conditions favorables. La deuxième étape est la polymérisation quant à la troisième étape est l'enlèvement de la molécule cible.

2.2. Principe des MIPs

Les polymères à empreinte moléculaire sont des récepteurs synthétiques pour une molécule ciblée (BelBruno 2019). La molécule cible agit comme une matrice autour de laquelle les monomères d'interaction et de réticulation sont agencés et copolymérisés pour former une coque moulée. Essentiellement, une mémoire moléculaire est imprimée dans le polymère, qui est maintenant capable de se lier sélectivement (Haupt et al. 2011).

Les matrices polymériques obtenues par la méthode de l'impression moléculaire sont robustes qui peuvent imiter le principe de la reconnaissance moléculaire biologique (antigène-anticorps) utile pour séparer et analyser des échantillons complexes comme les fluides biologiques et les échantillons environnementaux (Vasapollo et al. 2011).

2.3. Méthodes de préparation de MIPs

L'empreinte moléculaire est une méthode qui permet la formation de matériaux de reconnaissance sur mesure par copolymérisations monomères en présence d'une molécule d'impression souhaitée (Yilmaz et al. 2002).

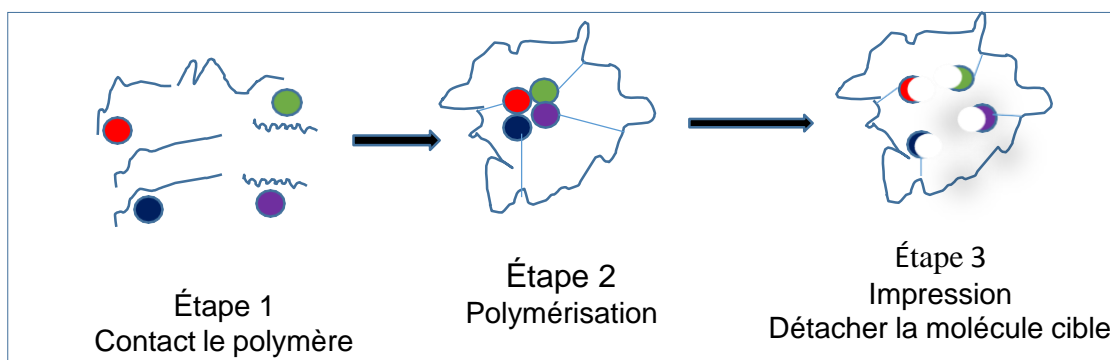


Figure. I. 1 Principe de processus de l'impression moléculaire des polymères (BelBruno 2019).

2.3.1. Polymérisation en masse

Les polymères à empreinte moléculaire peuvent être préparés sous diverses formes physiques. La méthode conventionnelle de préparation de MIP est via une solution polymérisation suivie d'un broyage mécanique du polymère (Yan et Row 2006).

Tableau I. 1 Comparaison entre les méthodes de préparation du MIP (Yan et Row 2006)

Méthode de préparation du MIP	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en suspension	Particules sphériques, Des résultats hautement reproductibles. Possibilité à grande échelle	Séparation des phases des complexes Système, L'eau est incompatible avec la plupart des procédures imprimées, Spécialiste polymères tensioactifs requis
Polymérisation par gonflement en plusieurs étapes	Billes monodispersés de diamètre contrôlé, Excellente particule pour HPLC	Procédures compliquées et conditions de réaction, Besoin d'émulsions aqueuses
Polymérisation par précipitation	Microsphères imprimées, Taille uniforme et rendements élevés	Grande quantité de modèle Facteur de dilution élevé
Polymérisation superficielle	Produit Monodispersé, Fines couches imprimées	Système compliqué, Long
Polymérisation in situ	Préparation in situ en une seule étape, Rentable, bonne porosité	Optimisation poussée requise pour chaque nouveau système de modèles

2.3.2. Polymérisation par gonflement en plusieurs étapes

L'application de cette méthode peut obtenir des polymères imprimés sphériques de petite taille. Le schéma ci-dessous montre que deux fonctions (acide-carboxylique) et deux fonctions d'alcool primaire peuvent être utilisés pour former le polymère (Yan et Row 2006).

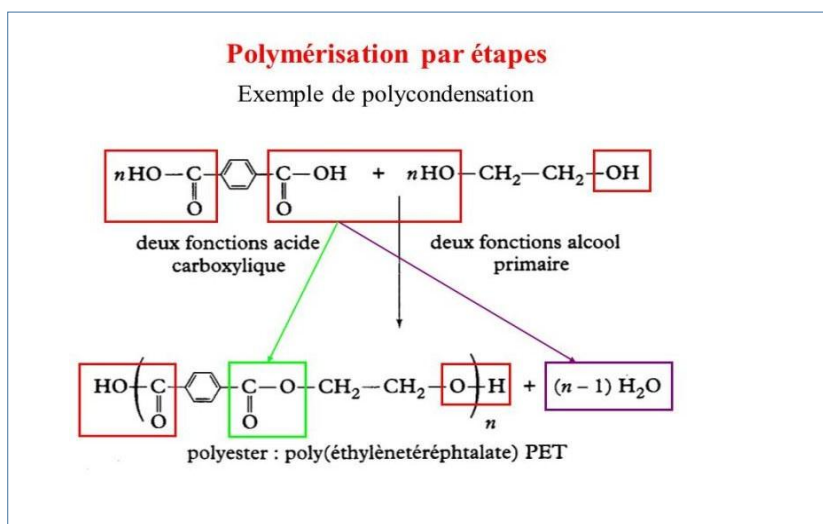


Figure. I. 2 Polymérisation multi-étapes imprimée moléculairement

2.3.4. Polymérisation en suspension

C'est une méthode assez simple pour la préparation de supports imprimés et ne nécessitant pas de meulage mécanique. La polymérisation en suspension donne des agrégats de particules sphériques, si le système est microsphères suffisamment diluées et de taille uniforme (Yan et Row 2006).

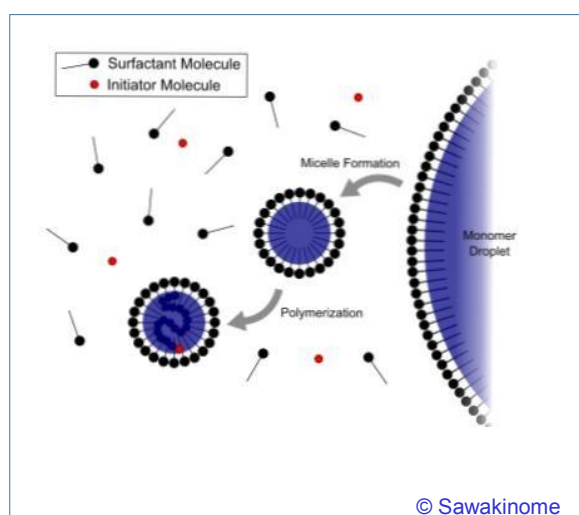


Figure. I. 3. Méthode simple montrant la polymérisation en suspension

2.3.5. Polymérisation par précipitation

C'est une méthode simple en une seule étape pour synthétiser des particules imprimées pour plusieurs molécules de modèles différentes (Wackerlig et Schirhagl 2016). Les formes micro sphériques MIP avec une taille plus uniforme peuvent être obtenues (Yan et Row 2006).

2.3.6. Polymérisation par impression de surface

Le greffage en surface de couches MIP sur des billes préformées a récemment été proposé pour obtenir des matériaux imprimés de qualité. Cette méthode est appliquée pour le revêtement sur de supports de silice poreux de qualité chromatographique utilisant plusieurs techniques pour limiter la polymérisation radicalaire à la surface.

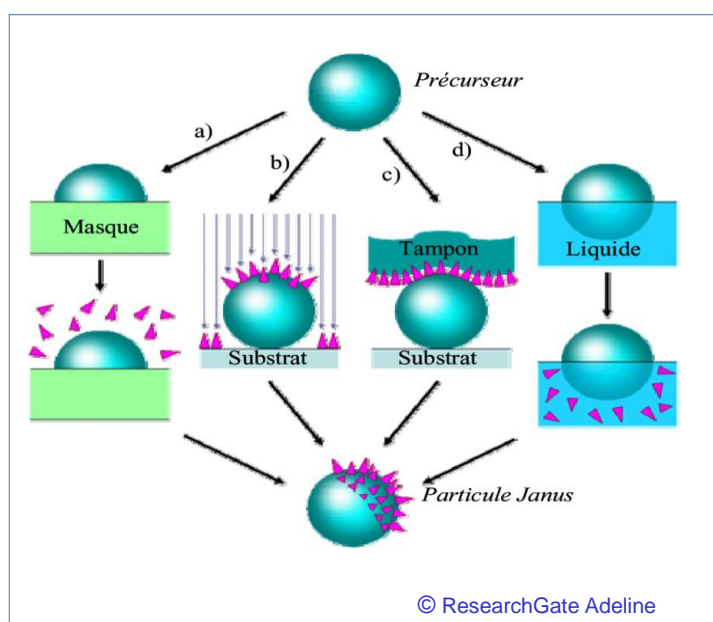


Figure. I. 4 Polymérisation d'impression sur la surface des couches.

3. Généralités sur l'oxyde de graphène

Le graphène est le bloc de construction de base du fullerène 0D, 1D nanotubes de carbone et graphite 3D de structure plane unique (Wang et al. 2011). Le graphène est un nouveau matériau bidimensionnel qui a été séparé du graphite par une méthode de décapage mécanique. En tant qu'allotrope d'élément carbone, c'est une feuille plane d'atomes de carbone disposés en hexagone (Cao et Zhang 2015).

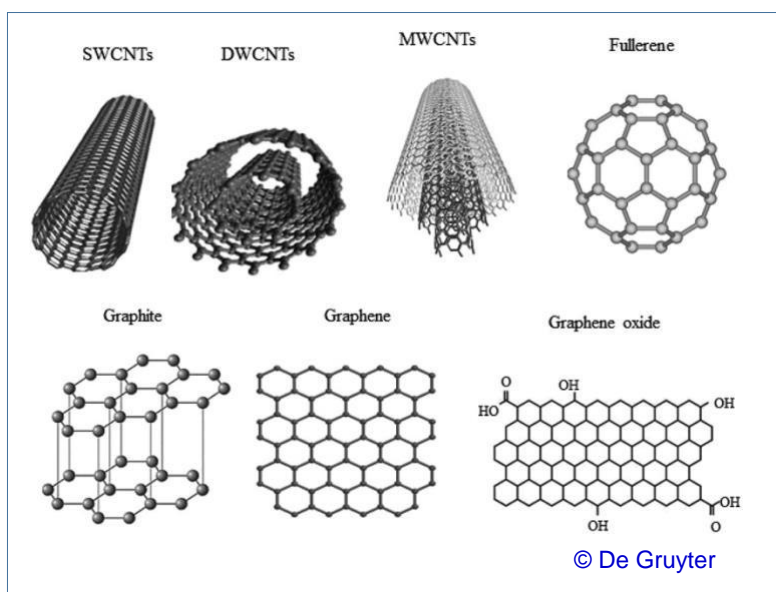


Figure. I. 5 Allotropes de carbone : graphène au fullerène, nanotubes à paroi unique (SWCNT), Nanotubes à parois multiples (MWCNTs).

3.2 Synthèse de l'oxyde de graphène (Go)

Le graphène est synthétisé à partir du graphite et possède des propriétés physiques et chimiques fascinantes telles que une bonne résistance mécanique et une très grande mobilité de charges ($2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Zhu et al. 2010). L'oxyde de graphène (Go) est une feuille monocouche de graphite, sert de précurseur pour la synthèse de l'oxyde de graphène (rGo). Comme le graphène, le Go a une structure carbonée hexagonale avec hydroxyle ($-\text{OH}$), alcoxy ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), acide carboxylique ($-\text{COOH}$) et autres groupes fonctionnels à base d'oxygène. En raison de la présence de ces groupes fonctionnels, le Go présente un caractère hydrophile qui en fait un nanomatériau hydrosoluble (Kumari et al. 2020). Le graphène est une seule couche atomique de carbone sp^2 atomes (Marcano et al. 2010).

3.3. Formation de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (Go) peut être obtenu simplement en exfoliant des matériaux en graphite et possède de nombreux groupes fonctionnels qui constituent les propriétés physiques et chimiques du Go (Toda, Furue, et Hayami 2015) (Marcano et al. 2010) (Marcano et al. 2010).

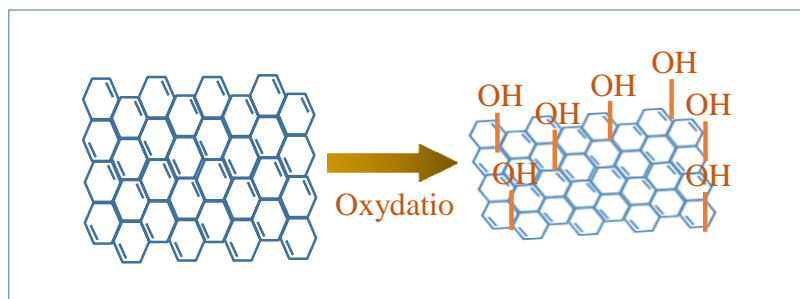


Figure. I.6. Formation de l'oxyde de graphène par l'oxydation d'une feuille de graphène

3.4. Principales utilisations de l'oxyde de graphène

Il existe de nombreuses applications pour le graphène et ses dérivés car ces matériaux ont des surfaces spécifiques très élevées, comme la :

- Réalisation des cellules solaires plus efficaces.
- Préparation des papiers fins et très résistants.
- Constructions des batteries rechargeables.
- Préparation des supercondensateurs.

3.5. Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphène

La première méthode actuellement préparée est l'oxyde de graphène, la méthode Hummers (NaNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4). C'est la méthode la plus courante en termes d'utilisation et de récupération de NaNO_3 et d'augmentation de la réaction de KMnO_4 dans un mélange (Marcano et al. 2010).

3.5.1 Méthodes d'oxydation du graphène

Le processus d'oxydation du graphène se fait en oxydant la poudre de graphite en mélangeant à la fois des acides H_2SO_4/H_3PO_4 et du permanganate de potassium. Cette méthode peut fournir des quantités plus grandes de graphène (Marcano et al. 2010) (Toda et al. 2015).

3.5.2. Méthode d'exfoliation du graphène

L'exfoliation du graphite est une approche qui s'applique pour produire le graphène à grande échelle. L'oxydation du graphite facilite efficacement le processus d'exfoliation, mais nécessite un lavage multiple et successif avec de l'eau avec un temps de réduction très longs pour convertir l'oxyde de graphite exfolié (oxyde de graphène, Go) en oxyde de graphène réduit (rGo) (Habte et Ayele 2019).

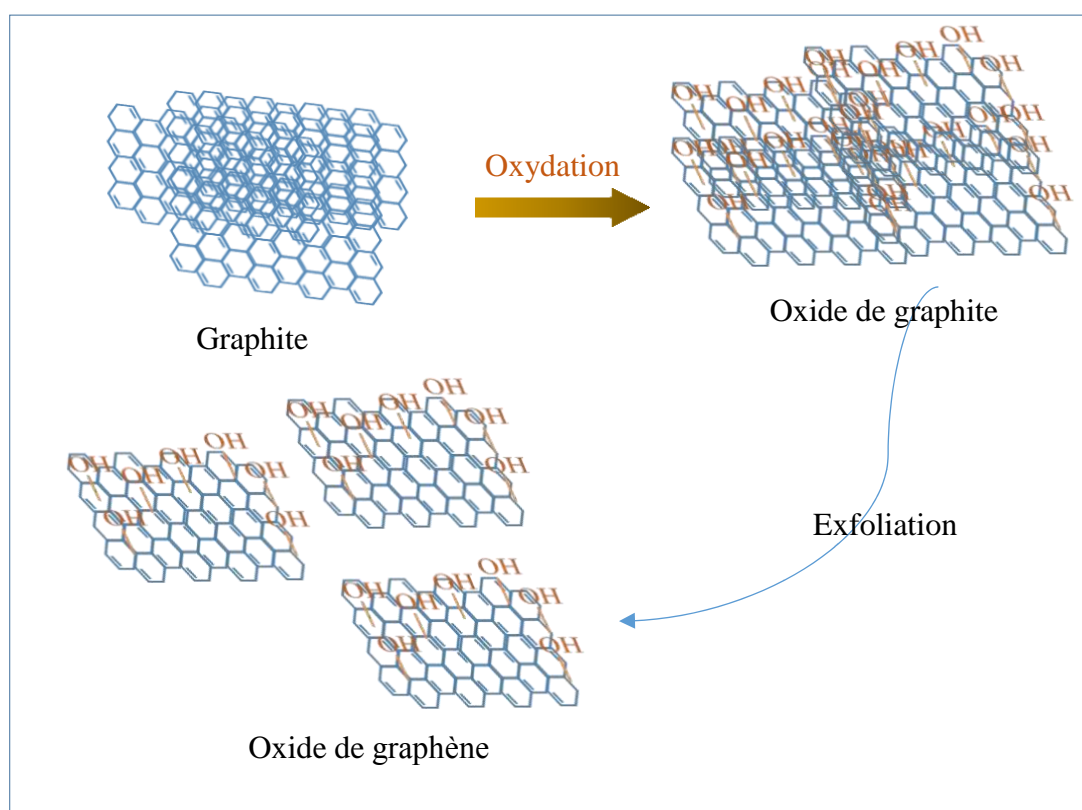


Figure. I. 7 Exfoliation de l'oxyde de graphène pour obtenir des feuilles

4. Méthodes de réduction de l'oxyde graphène (rGo)

Le graphène est l'un des plus connus de la communauté scientifique en raison de ses propriétés électroniques, optiques et mécaniques très exceptionnels. La caractérisation de l'oxyde de graphène (Go) et l'oxyde de graphène réduit (rGo) s'effectue par spectroscopie visible et analyses spectrophotométriques ou par l'analyse

D'infrarouges. La caractérisation confirme l'élimination des groupes fonctionnels contenant des atomes d'oxygène. Il existe également d'autres méthodes vertes pour réduire l'oxyde de graphène, notamment la réduction hydrothermique, la déshydratation et la photoréduction.

5. Introduction sur les capteurs électrochimiques

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme les informations chimiques en un signal exploitable. Les capteurs chimiques se composent de deux composants : Un récepteur moléculaire qui est le système de reconnaissance et un transducteur physico-chimique. Les biocapteurs sont des capteurs chimiques dans lesquels le système de reconnaissance utilise un mécanisme biochimique (Khan et al. 2019).

5.1. Définition des capteurs électrochimiques à base de MIP

La sensibilité est considérée comme l'un des paramètres importants dans la détection électrochimique stratégies qui devraient être améliorées par la combinaison de nanomatériaux hautement conducteurs avec des MIP sélectifs (Lahcen et Amine 2019). Les capteurs électrochimiques basés sur les MIP ont montré divers avantages des films MIP et des transducteurs électrochimiques, qui incluent une sensibilité et une sélectivité élevées, une haute stabilité chimique/mécanique, préparation facile, miniaturisation et automatisation ainsi que leur réutilisation.

5.2. Étapes de construction des capteurs à base de MIPs

Les capteurs à base de MIPs sont construits à partir de l'électropolymérisation sur la surface d'un transducteur en présence de l'analyte cible (**figure. I.8**). L'épaisseur de la matrice polymérique doit être comparable au rayon hydrodynamique de la molécule cible. Les films MIP adhérents peuvent être polymérisés in situ par polymérisation radicalaire après spin-coating (Schmidt, Mosbach, et Haupt 2004) ou goutte-à-goutte du mélange de prépolymérisation sur le substrat (Haupt, Noworyta, et Kutner 1999). Aussi, ils peuvent être réalisés par les techniques d'impression par microcontact (Shi et al. 1999, Hayden et Dickert 2001).

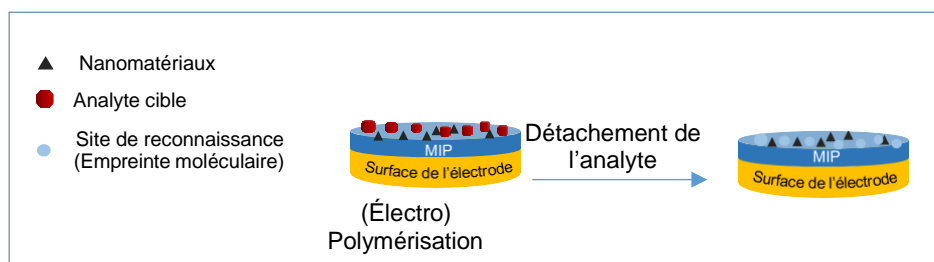


Figure. I. 8. Étapes de construction des capteurs à base de MIPs

6. Paramètres de la performance analytique d'un capteur électrochimique

Pour que le capteur électrochimique soit performant, il doit répondre à certains nombres de critères tels que :

- Une limite de détection très basse.
- Une gamme de linéarité très large.
- Une sensibilité très élevée.
- Une bonne stabilité et une meilleure répétabilité.

6.1 Limite de détection (L.O.D.)

C'est la plus petite concentration de l'analyte dans un échantillon qui peut être mesurée et la quantité que le capteur peut mesurer. Sa valeur est calculée en comparant trois fois l'écart type d'une réponse au plus petit contenu détecté ([Desimoni et Brunetti 2013](#)).

6.2 Gamme de linéarité (L.R)

C'est la zone de la variation linéaire entre le paramètre de la concentration en analyte et le signal du capteur en courant. La largeur de cette zone indique que les conditions expérimentales sont très favorables à la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface catalytique. La linéarité indique aussi la convergence des mécanismes réactions – diffusion.

6.3 Sensibilité

La sensibilité est un paramètre très important, elle caractérise l'aptitude du capteur (dans le cas des capteurs électrochimiques) à répondre par un signal en courant très intense pour une concentration d'analyte très faible. La valeur de la sensibilité est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage i (μA) en fonction de la concentration de l'analyte (μM). En effet, c'est la pente de la droite, l'unité de la sensibilité est $\Delta Y/\Delta X \rightarrow \mu\text{A}/\mu\text{M}$ ([Archer, Saltelli, et Sobol 1997](#)).

6.4 Limite de quantification (L.O.Q.)

Il s'agit de la concentration la plus faible dans un échantillon qui a été déterminée avec précision dans des conditions spécifiques. Une limite de quantification est déterminée à partir de l'écart type correspondant de plusieurs mesures répétées ([Shrivastava et Gupta 2011](#))

6.5 Temps de réponse

Ce paramètre caractérise la rapidité du capteur à répondre dans une durée très courte aux variations brusque de la grandeur captée. Dans le cas où le temps de réponse est presque nul, le capteur peut suivre instantanément les variations de l'analyte à détecter. Donc le temps de réponse d'un capteur décrit la durée écoulée entre la variation de la grandeur à mesurer et l'apparition du signal. Le temps de réponse enregistré est celui qui correspond au signal qui atteint 90 % de l'état stationnaire ([Van Zandt 2000](#)).

6.6 Stabilité

C'est l'aptitude du capteur préparé à délivrer la même réponse durant son utilisation. La stabilité diminue avec le temps d'utilisation et du stockage. Ce paramètre est mesuré en pourcentage par rapport à sa réponse obtenue de son utilisation la première fois. On peut aussi distinguer deux types de stabilité du capteur à savoir la stabilité opérationnelle (répétabilité), C.-à-d. la diminution de sa réponse pour des mesures répétées et la stabilité due au stockage.

6.7 Répétabilité

La répétabilité décrit l'aptitude du capteur à garder le même signal pour des mesures successives répétées. Lorsque le capteur délivre la même réponse de la même grandeur après des mesures successives effectuées par le même opérateur dans les mêmes conditions ([Wolak, Fairbairn, et Paulsen 2012](#)).

7. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques sont utilisées pour décrire la taille et la structure cristalline, la composition chimique et les groupes fonctionnels. Ces paramètres sont généralement optimisés pour améliorer la performance du capteur électrochimique. Pour cela, nous utilisons des techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à balayage (SEM). Aussi, la caractérisation électrochimique est appliquée en utilisant des méthodes électrochimiques, telles que la méthode des voltmètres

Cycliques pour déterminer les différentes conditions de détection de l'analyse (Mourdikoudis, Pallares, et Thanh 2018).

7.1 Techniques physico-chimiques

Les méthodes physico-chimiques sont appliquées pour l'analyse de la structure du matériau synthétisé. Ces méthodes permettent de connaître les propriétés importantes et intrinsèques des molécules ou des atomes du matériau préparé pour une

7.2. Diffraction de rayon X (DRX)

Cette méthode est généralement utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallisés en utilisant un faisceau de Rayons X produits envoyés directement sur l'échantillon à analyser. Ces faisceaux (diffractés ou absorbés) produisent un signal dont l'intensité varie selon le degré de la cristallinité du matériau. Le signal qui est exploité par l'appareil pour délivrer une courbe (diffractogramme) présentant les pics à des angles bien spécifiques de diffraction.

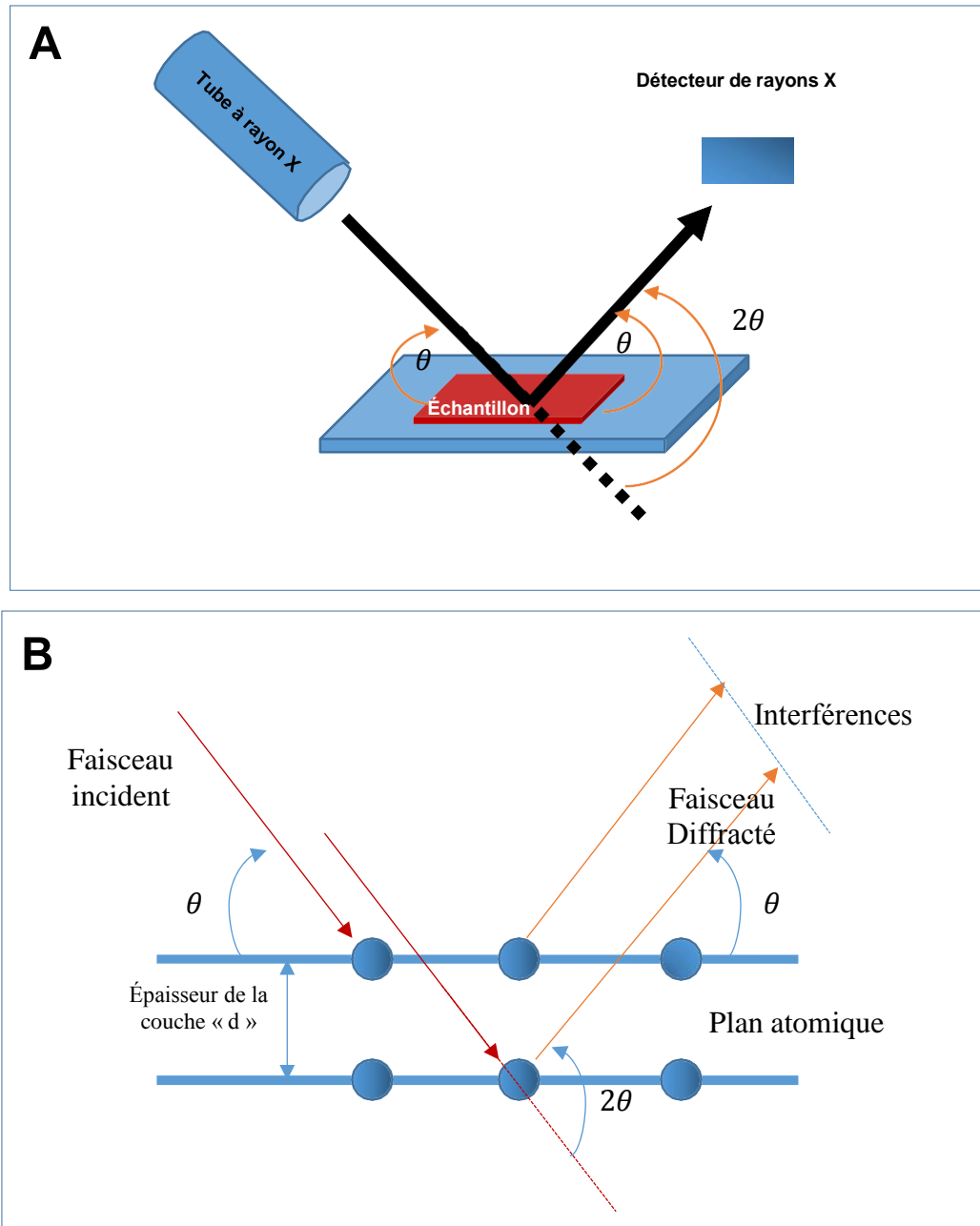


Figure. I. 9 Faisceau de rayon X traversant un matériau. A) Rayon diffracté, B) Rayon diffusé à un électron.

7.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique de microscopie électronique capable de délivrer une image de haute résolution d'une surface spécifique en utilisant le principe des réactifs électronégatifs. Un dispositif électronique se compose d'un faisceau d'électrons qui nécessite une préparation de surface d'échantillon, des lentilles électromagnétiques et un détecteur d'électrons. Une morphologie est donnée lorsque les électrons sont accélérés au sein d'un échantillon dont la composition varie en fonction de l'énergie des rayons X. L'ionisation du faisceau ton est accélérée par une lentille magnétique et le rend plus dense, émettant un échantillon électronique secondaire qui est détecté à distance.

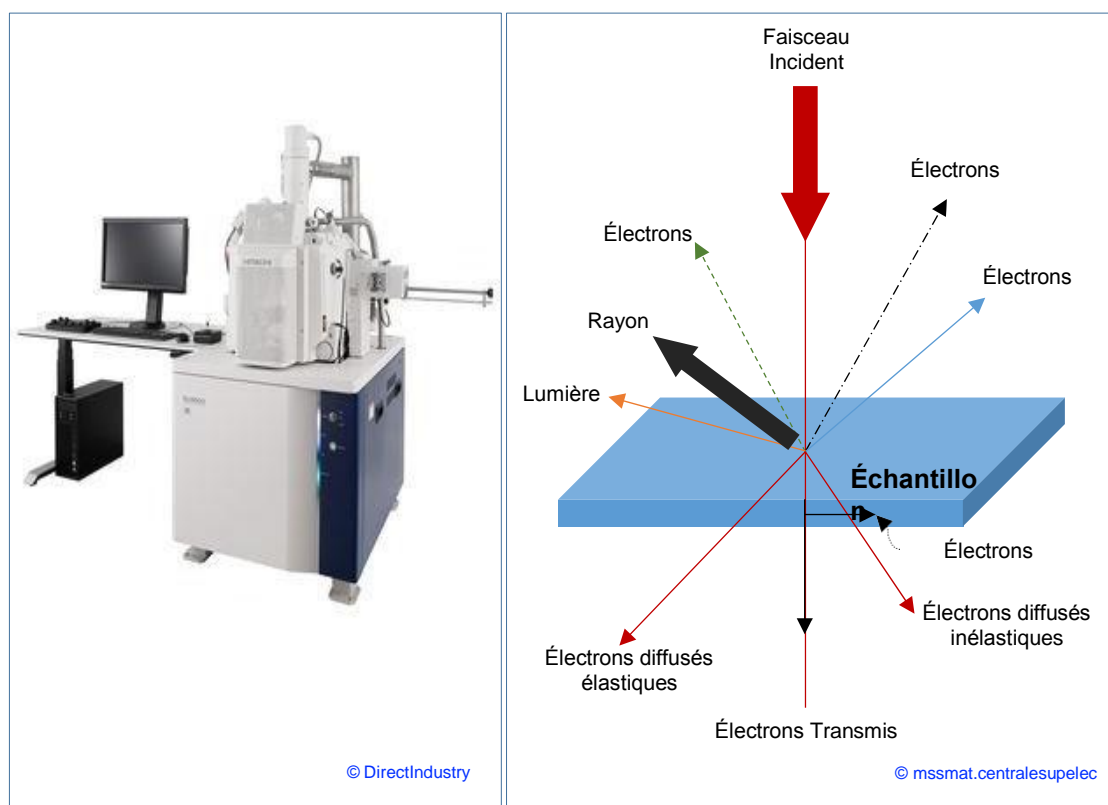


Figure. I. 10 A) Principe de fonctionnement de la Microscopie électronique à balayage (MEB). B) Appareil du Microscope électronique à balayage (MEB).

7.1 Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour la caractérisation du matériau préparé. Dans ce travail nous avons utilisé la technique de la voltamétrie cyclique. Dans ce qui suit, on explique le principe de trois techniques électrochimiques à savoir : la voltamétrie cyclique, l'ampérométrie et la conductimétrie.

7.2.1 Voltamétrie cyclique

L'application de voltmètres périodiques est une étude inestimable il est utile d'étudier les réactions chimiques en rapport avec le phénomène d'adsorption de types électriquement actifs en balayant linéairement le potentiel d'une électrode de travail immergée. Le voltgramme représente l'axe x ici le potentiel appliqué (E) tandis qu'y représente la réponse, et ici le courant passe (i).

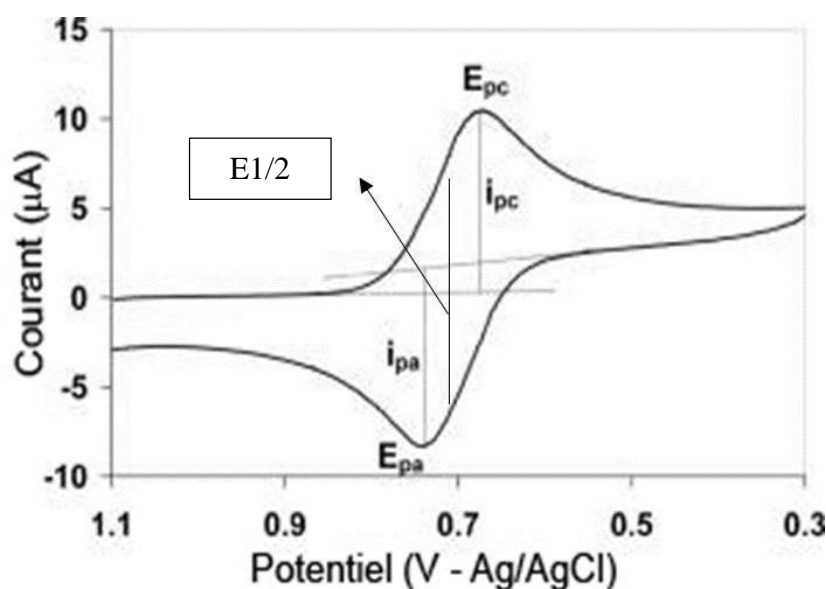


Figure. I. 11 Schéma descriptif de la voltampérogramme cyclique $I=f(E)$.

Les caractéristiques d'un voltampérogramme sont :

i_{pc} , i_{pa} : Courant de pic cathodique et anodique,

E_{pc} , E_{pa} : Potentiel de pic cathodique et anodique,

$E_{pc}/2$, $E_{pa}/2$: Potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique,

$E1/2$: Potentiel de mi-vague.

8.2.2. Ampérométrie

L'ampérométrie consiste à mesurer des courants à tension constante appliquée à la surface de l'électrode. La valeur du potentiel d'électrode est choisie de manière à ce que seul l'analyte s'oxyde ou se réduit. Cette méthode est généralement utilisée pour la détermination des ions métalliques présents dans une solution aqueuse. Un capteur

Ampérométrie est caractérisé par l'utilisation d'un système à trois électrodes où un potentiel optimal doit être appliqué et un courant est obtenu en raison d'une réaction d'oxydation ou de réduction associée à la concentration de l'analyte (Zhang et Hoshino 2014). La méthode ampérométrique permet de déterminer de manière très sélective un certain type d'espèces électroactif en solution à un potentiel bien choisi selon la nature de l'électrode utilisée. Il est conseillé de travailler avec des potentiels faibles pour minimiser le phénomène de l'interférence et l'utilisation des médiateurs peut résoudre ce problème (Amine et Mohammadi 2018).

7.2.3 Conductimétrie

La mesure de conduction est une méthode de mesure des propriétés conductrices d'un échantillon (dans une solution aqueuse), pour permettre de déterminer la concentration des ions présents dans la solution étudiée. La conductance est définie comme le flux de courant à travers le conducteur. En d'autres termes, il est défini comme l'inverse de la résistance. L'unité de conductance est Seimes (S) qui est l'inverse d'Ohm (Ω^{-1}). Cette méthode est principalement utilisée pour la détermination des propriétés physico-chimiques des composés.

7.2.4. Conductance et détecteurs de conductivité

La conductance (G) est proportionnelle à la surface S des électrodes et à l'inverse de la distance L entre les électrodes et dépend aussi de la nature de la surface des plaques. Le coefficient de proportionnalité est appelé conductivité de la solution électrolytique.

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L} = \sigma \cdot k \left\{ \begin{array}{l} \sigma: \text{conductivité de la solution en } S \cdot m^{-1} \\ S: \text{surface des électrodes en } m^2 \\ L: \text{Distance séparant les deux électrodes en } m \end{array} \right.$$

Le constructeur livre le conductimètre avec la valeur de la constante de cellule « $k=L/S$ » Où « k » est la constante de proportionnalité est appelée conductivité et est notée σ . Les détecteurs de conductivité (conductimétrie) sont également utilisés pour la mesure de concentrations d'électrolytes dans des solutions aqueuses. La concentration molaire d'un analyte qui produit la conductivité de la solution peut être obtenue à partir de la résistance électrique mesurée la solution. La dépendance de la concentration de la résistance est donnée par la formule (Moldoveanu et David 2017) :

$$C = Constcell \frac{1}{\Lambda_m} \frac{1}{R}$$

Où

Constcell : est une constante dépendant de la cellule de mesure,

R : est la résistance électrique mesurée avec l'instrument (de la loi d'Ohm $R = I/V$ et à tension constante V la mesure d'intensité I permet le calcul de RES),

Et Λ_m est la conductivité équivalente pour les espèces ioniques.

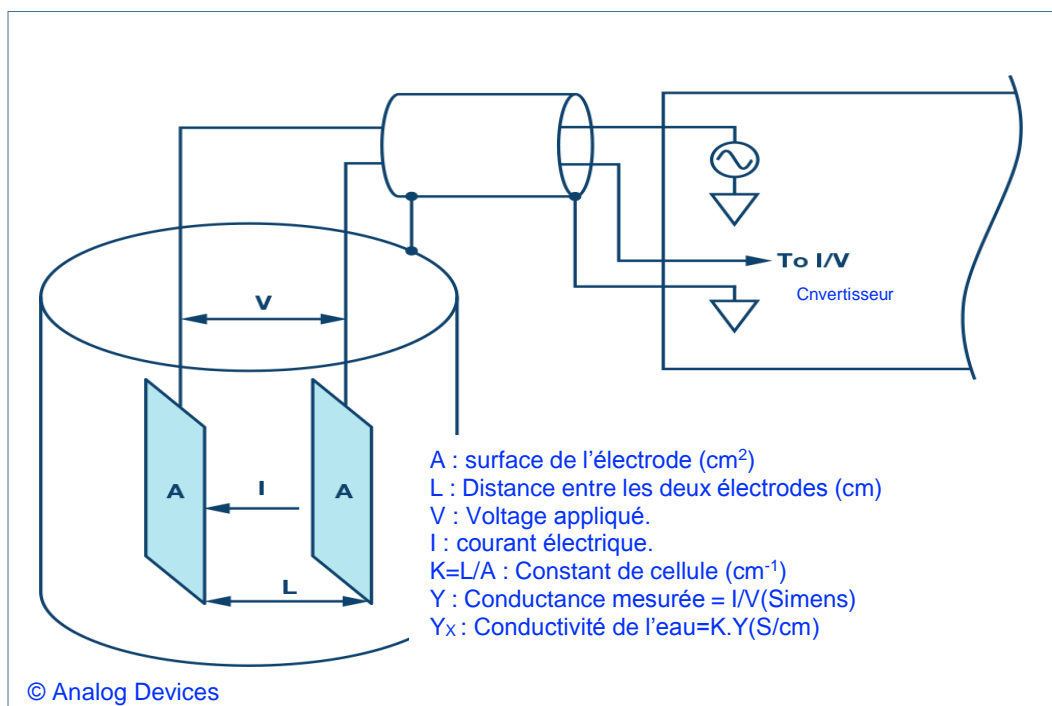


Figure. I. 12 Description du mécanisme de mesure de la conductivité.

8. Conclusion

Une étude bibliographique est présentée où nous avons introduit des généralités sur les polymères à empreinte moléculaire (MIPs) en présentant leur méthode de construction ainsi que leur application. Puis, un aperçu est donné sur ces applications.

Une description de la méthode de synthèse de l'oxyde de graphène (Go) est présentée avec la méthode de réduction de l'oxyde de graphène (Go). Une intention très particulière est portée au sujet des capteurs électrochimiques avec une description détaillée sur les différents paramètres analytiques déterminant leur. Le principe de fonctionnement de différentes techniques de caractérisation d'un matériau que nous avons utilisé dans ce travail est brièvement expliqué. Ce chapitre permet au lecteur d'acquérir des informations théoriques de bases sur le sujet et de comprendre la problématique de notre sujet qui est l'amélioration de la performance d'un capteur électrochimique par la fabrication d'un nouveau nanocomposite.

Références

- Cernat A, Tertiş M, Săndulescu R, Bedioui F, Cristea A, Cristea C. Electrochemical sensors based on carbon nanomaterials for acetaminophen detection: A review. *Anal Chim Acta*. 2015;886:16-28. doi:10.1016/j.aca.2015.05.044
- Li Z, Zhu M. Detection of pollutants in water bodies: electrochemical detection or photo-electrochemical detection? *Chem Commun*. 2020;56(93):14541-14552. doi:10.1039/D0CC05709F
- Ahmad OS, Bedwell TS, Esen C, Garcia-Cruz A, Piletsky SA. Molecularly Imprinted Polymers in Electrochemical and Optical Sensors. *Trends Biotechnol*. 2019;37(3):294-309. doi:10.1016/j.tibtech.2018.08.009
- Saylan Y, Akgönüllü S, Yavuz H, Ünal S, Denizli A. Molecularly Imprinted Polymer Based Sensors for Medical Applications. *Sensors*. 2019;19(6):1279. doi:10.3390/s19061279
- Vasapollo G, Sole RD, Mergola L, et al. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. *Int J Mol Sci*. 2011;12(9):5908-5945. doi:10.3390/ijms12095908
- Lanza F, Sellergren B. Method for Synthesis and Screening of Large Groups of Molecularly Imprinted Polymers. *Anal Chem*. 1999;71(11):2092-2096. doi:10.1021/ac981446p
- BelBruno JJ. Molecularly Imprinted Polymers. *Chem Rev*. 2019;119(1):94-119. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00171
- Haupt K, Linares AV, Bompart M, Bui BTS. Molecularly Imprinted Polymers. In: Haupt K, ed. *Molecular Imprinting*. Vol 325. Topics in Current Chemistry. Springer Berlin Heidelberg; 2011:1-28. doi:10.1007/128_2011_307
- Yilmaz E, Ramström O, Möller P, Sanchez D, Mosbach K. A facile method for preparing molecularly imprinted polymer spheres using spherical silica templates. *J Mater Chem*. 2002;12(5):1577-1581. doi:10.1039/b109262f
- Yan H, Row K. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. *Int J Mol Sci*. 2006;7(5):155-178. doi:10.3390/i7050155
- Wackerlig J, Schirhagl R. Applications of Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles and Their Advances toward Industrial Use: A Review. *Anal Chem*. 2016;88(1):250-261. doi:10.1021/acs.analchem.5b03804
- Cao N, Zhang Y. Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization. *J Nanomater*. 2015;2015:1-5. doi:10.1155/2015/168125
- Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater*. 2010;22(35):3906-3924. doi:10.1002/adma.201001068
- Kumari S, Sharma P, Yadav S, et al. A Novel Synthesis of the Graphene Oxide-Silver (GO-Ag) Nanocomposite for Unique Physiochemical Applications. *ACS Omega*. 2020;5(10):5041-5047. doi:10.1021/acsomega.9b03976
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010;4(8):4806-4814. doi:10.1021/mn1006368
- Toda K, Furue R, Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Anal Chim Acta*. 2015;878:43-53. doi:10.1016/j.aca.2015.02.002
- Habte AT, Ayele DW. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. *Adv Mater Sci Eng*. 2019;2019:1-9. doi:10.1155/2019/5058163
- Khan S, Wong A, Zanoni MVB, Sotomayor MDPT. Electrochemical sensors based on biomimetic magnetic molecularly imprinted polymer for selective quantification of methyl green

- in environmental samples. *Mater Sci Eng C*. 2019;103:109825. doi:10.1016/j.msec.2019.109825
- Lahcen AA, Amine A. Recent Advances in Electrochemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Polymers and Nanomaterials. *Electroanalysis*. 2019;31(2):188-201. doi:10.1002/elan.201800623
- Schmidt RH, Mosbach K, Haupt K. A Simple Method for Spin-Coating Molecularly Imprinted Polymer Films of Controlled Thickness and Porosity. *Adv Mater*. 2004;16(8):719-722. doi:10.1002/adma.200306374
- Haupt K, Noworyta K, Kutner W. Imprinted polymer-based enantioselective acoustic sensor using a quartz crystal microbalance. *Anal Commun*. 1999;36(11-12):391. doi:10.1039/a907844d
- Shi H, Tsai WB, Garrison MD, Ferrari S, Ratner BD. Template-imprinted nanostructured surfaces for protein recognition. *Nature*. 1999;398(6728):593-597. doi:10.1038/19267
- Hayden O, Dickert FL. Selective Microorganism Detection with Cell Surface Imprinted Polymers. *Adv Mater*. 2001;13(19):1480-1483. doi:10.1002/1521-4095(200110)13:19<1480::AID-ADMA1480>3.0.CO;2-V
- Desimoni E, Brunetti B. Presenting Analytical Performances of Electrochemical Sensors. Some Suggestions. *Electroanalysis*. 2013;25(7):1645-1651. doi:10.1002/elan.201300150
- Archer GEB, Saltelli A, Sobol IM. Sensitivity measures, anova-like Techniques and the use of bootstrap. *J Stat Comput Simul*. 1997;58(2):99-120. doi:10.1080/00949659708811825
- Shrivastava A, Gupta V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chron Young Sci*. 2011;2(1):21. doi:10.4103/2229-5186.79345
- Van Zandt T. How to fit a response time distribution. *Psychon Bull Rev*. 2000;7(3):424-465. doi:10.3758/BF03214357
- Wolak ME, Fairbairn DJ, Paulsen YR. Guidelines for estimating repeatability: *Guidelines for estimating repeatability*. *Methods Ecol Evol*. 2012;3(1):129-137. doi:10.1111/j.2041-210X.2011.00125.x
- Mourdikoudis S, Pallares RM, Thanh NTK. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*. 2018;10(27):12871-12934. doi:10.1039/C8NR02278J
- Zhang JXJ, Hoshino K. Electrical Transducers. In: *Molecular Sensors and Nanodevices*. Elsevier; 2014:169-232. doi:10.1016/B978-1-4557-7631-3.00004-1
- Amine A, Mohammadi H. Amperometry. In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier; 2018:B9780124095472142000. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.14204-0
- Moldoveanu SC, David V. Short Overviews of Analytical Techniques Not Containing an Independent Separation Step. In: *Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis*. Elsevier; 2017:31-53. doi:10.1016/B978-0-12-803684-6.00002-0

Chapitre II :

**Synthèse du nanocomposite à base de polymères
à empreinte moléculaire MIPs/rGo**

1. Introduction

Durant les dernières années, la communauté scientifique des matériaux s'intéresse au développement des différents nanomatériaux de formes variées (nanoparticules, nanotubes, nanofibres) (Chen et Chatterjee 2013)(Haase et Schäfer 2011). En utilisant des différentes méthodes d'élaboration, les chercheurs peuvent préparer des composites de structure contrôlée à l'échelle nanométrique (Bayda et al. 2019). Les nanocomposites synthétisés par des nouvelles méthodes présentent des propriétés physicochimiques spectaculaires qui dépendent fortement de la taille et de la forme des nanoparticules préparées. Parmi les nanoparticules (NPs), on trouve l'argent (Ag) qui est parmi les métaux nobles pour des applications potentielles. Respectueuse de l'environnement et rentables pour la production des AgNPs (Bayda et al. 2019). Tenant compte de ces considérations, nous nous sommes intéressés à la construction d'un capteur électrochimique à base des nanoparticules d'argent (AgNP) combiné avec l'oxyde de graphène réduit par un extrait naturel.

Le nanocomposite à base d'AgNPs-rGo a été préparé pour une application à la détection électrochimique du pentachlorophénol (PCP). Le composé est synthétisé avec succès par une méthode de précipitation chimique. En effet, le capteur est construit à base de l'électrode d'Or (AuE) modifié par le composé (AgNPs-rGo).

Le chapitre détail la méthode utilisée pour la préparation du graphène et sa réduction par une plante comme agent réducteur. Ce dernier montre une meilleure efficacité. Par conséquent, le capteur construit offre une activité électrocatalytique améliorée pour la détection du pentachlorophénol (PCP).

2. Matériels et méthodes

- Bécher-Erlenmeyer,
- Pipette,
- Éprouvette graduée.
- Oxyde de graphène Go,
- Nitrate d'argent AgNO₃,
- Nitrate de sodium NaNO₃,
- Permanganate de potassium KMnO₄,
- Acide sulfurique H₂SO₄,
- Peroxyde d'hydrogène H₂O₂
- Graphite,
- Éthanol,
- L'eau distillée

2.1 Méthode de synthèse de l'oxyde de graphène (Go)

L'oxyde de graphène (Go) a été préparé selon le procédé de Hummers, une quantité de (3 g) de graphite et (1.5g) de (NaNO₃) ont été mélangés avec (75 ml) de (H₂SO₄) concentré. La réaction a été refroidie à (5 °C) dans un bain de glace pendant 2 h. Puis, une quantité de 9 g (KMnO₄) est ajoutée par petites portions pour maintenir la température de réaction en dessous de 20°C. Ensuite, on agite constamment pendant une autre heure. Ensuite, la suspension a été réchauffée à température ambiante, on retire le bain de refroidissement. Un bain d'huile a été utilisé pour maintenir la température de réaction constante à 90°C. Ensuite, 300 ml d'eau déminéralisée ont été ajoutés est le mélange a été agité en continu pendant encore une heure et demie. Un litre supplémentaire d'eau déminéralisée a été versé dans le mélange suivi par l'ajout lent de 30 ml de H₂O₂. Cette action a fait passer la couleur du mélange du brun foncé au jaune et s'est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Après refroidissement à température ambiante, le produit a été dilué avec de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume total de 2L. Enfin, La suspension a été lavée à plusieurs reprises avec de l'eau est centrifugée (9000 rpm, 10 min) jusqu'à ce que le pH soit presque neutre. A ce stade, la suspension a été séchée sous vide dans les tubes à centrifuger (60°C.12 heures) et la poudre résultante a été collectée.

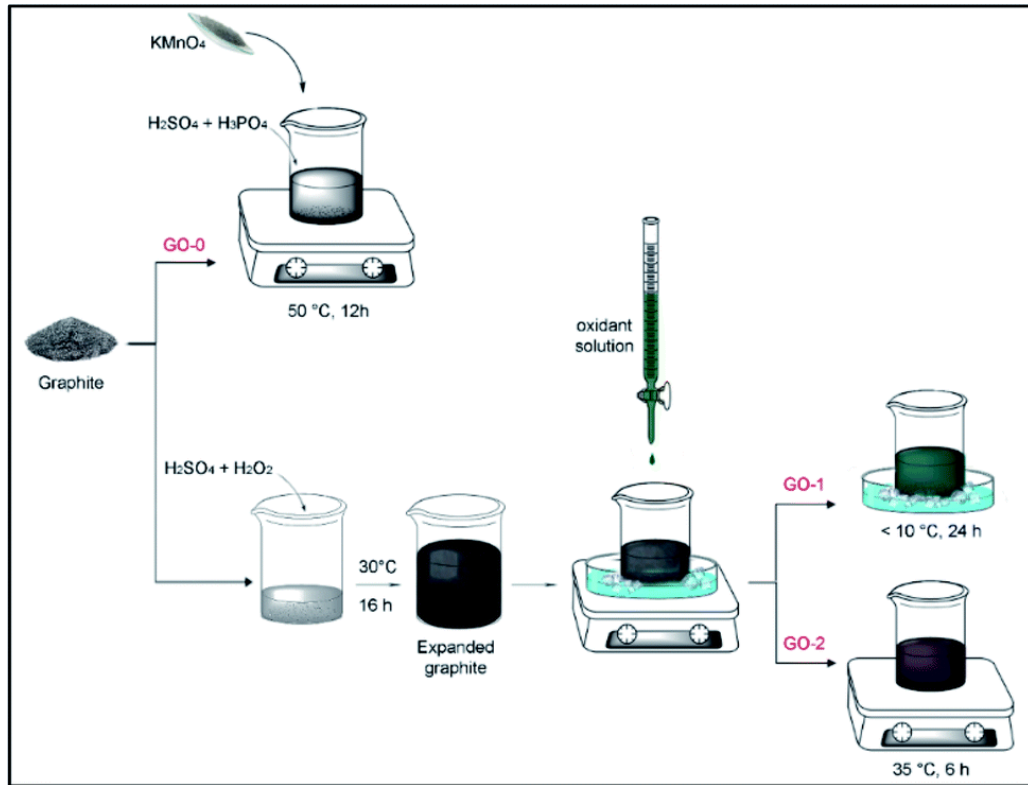


Figure. II.1 Étapes de la synthèse de l'oxyde de graphène (Go) (Benzait et al. 2021).

2.2. Extraction de la plante comme agent réducteur

2.2.1. Synthèse d'extrait de l'*Allium Sativum*

On prend deux *Allium Sativum*, on les écrase, puis on pèse 50g d'ail, on ajoute 300ml d'eau distillée ; puis on met le mélange dans un bécher de 400ml, on le met dans un Agitateur, puis on le passe à un mélange, A 100°C pendant 30 minutes.

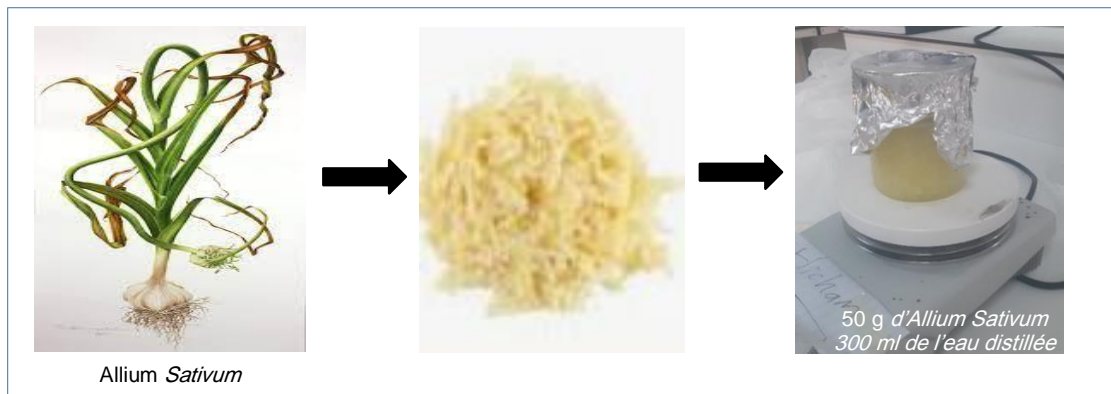


Figure. II.2 Étapes de préparation de la plante *Allium Sativum*.

2.2.2. Réduction de l'oxyde graphène par *Allium Sativum*

Pour réduire l'oxyde de graphène, on pèse 200 mg d'oxyde de graphène, puis 50 ml d'extrait d'ail, puis on ajoute 25 ml d'eau distillée. Et on la met sous ultrasons pendant 15 minutes. On prépare une solution à base AgNO_3 (0.5 g) dans (50 ml) d'eau distillée sous agitation pendant 30 minutes.

Après on ajoute la 2^{ème} solution goutte à goutte qui contient l'oxyde de graphène. La solution finale est mélangée pendant (24 heures à 90°C) jusqu'à ce que l'apparition d'une couleur noire indiquant la formation de l'oxyde de graphène (Go). Pour récupérer l'oxyde de graphène réduit (rGo), la solution est filtrée trois fois ; la masse obtenue a été lavée par de l'eau distillée. Ce lavage est effectué pour nettoyer l'Go réduit de la quantité qui n'est pas réduite et aussi pour éliminer l'excès de l'agent réducteur NaOH afin de neutraliser le pH jusqu'à la valeur 7. La masse finale obtenue a été séchée durant 12 h à 60°C.



Figure. II.3 Étapes de préparation de l'oxyde graphène réduit par la plante *Allium Sativum*.

2.3. Préparation des solutions

2.3.1. Solution électrolytique

On prépare deux solutions, la première est du ferrocyanure de potassium ($\text{C}_6\text{N}_6\text{Fe}$) Fe^{+2} d'une masse de 184mg et 5 mM Fe^{+2} est la masse molaire (368g/mol) et volume 100 ml d'une masse $m = 0.005 \cdot 0.1 \cdot 368 = 184$ mg. La deuxième solution est du ferrocyanure de potassium ($\text{C}_6\text{N}_6\text{Fe}$) Fe^{+3} d'une masse de 164mg et 5 mM Fe^{+3} la masse molaire (329g/mol) et volume 100 ml et $= 0.05 \cdot 0.1 \cdot 329 = 164$ mg. Puis on les dissout dans 100 ml d'eau distillée et on fixe le pH.



Figure. II.4 Étapes de préparation de la solution.

2.3.2. Préparation de pentachlorophénol (PCP)

On prépare une solution de pentachlorophénol en pesant une masse de 66.5g mg de pentachlorophénol versée dans 50 ml d'eau distillée. Le flacon est placé dans le bain à ultrasons pendant 15 minutes pour homogénéiser la solution. Ensuite, des solutions diluées de 20 μM jusqu'à 600 μM ont été préparées.

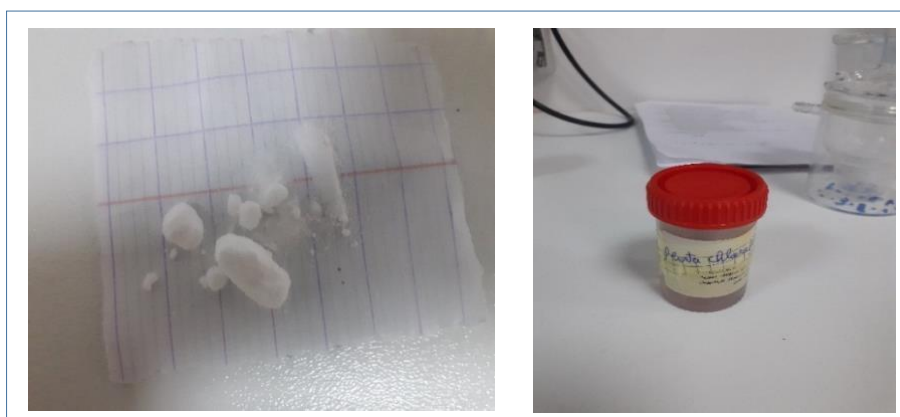


Figure. II.5 Étapes de préparation de pentachlorophénol (PCP).

3. Mesures électrochimiques

Illustre le montage expérimental utilisé pour faire les mesures électrochimiques (Figure II.6). Il se compose de trois parties :

- Une cellule électrochimique à trois électrodes.
- Un fréquencemètre.
- Un potentiostat VOLTALAB

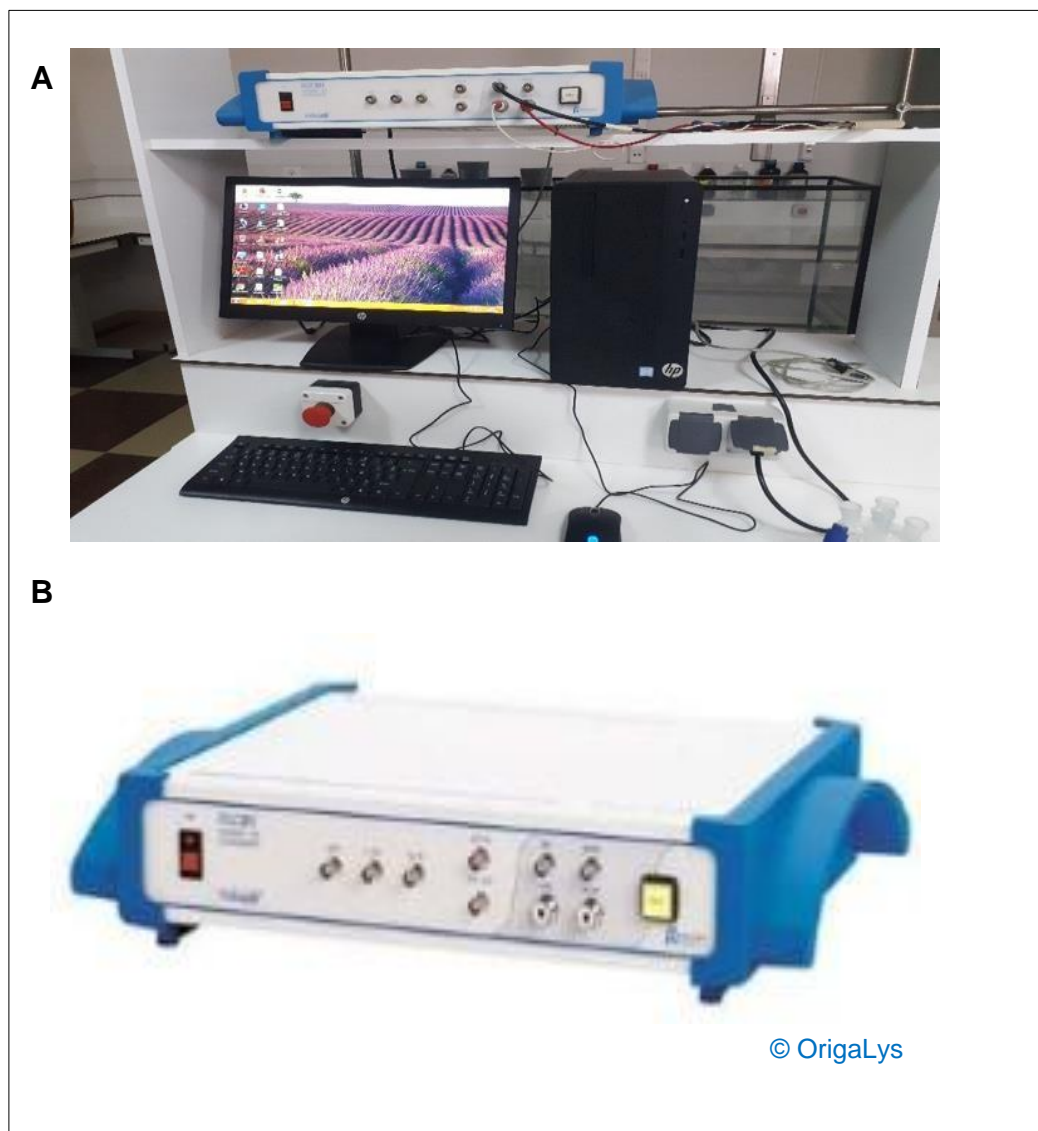


Figure. II.6 Dispositif expérimental pour les mesures voltam-pérométriques. Les mesures électrochimiques sont effectuées en utilisant un appareil potentiostat voltam-pérométriques à une cellule électrochimique de trois électrodes. L'électrode de référence et une électrode de travail à base d'Or et une électrode de platine comme auxiliaire.

3.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée au cours de ce travail est constituée de trois électrodes où la réaction se déroule est montré dans la (Figure II.7). Les mesures électrochimiques sont effectuées en utilisant un système de trois électrodes y compris, l'électrode de référence, l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail. La cellule est remplie d'une solution électrolytique de pH adéquat (pH=7.4). C'est-à-dire un milieu qui favorise la réaction oxydo-réduction de la substance à détecter (Pentachlorophénol) à un potentiel fixe (Chronoampérométrie) ou varie (Voltamétrie cyclique).

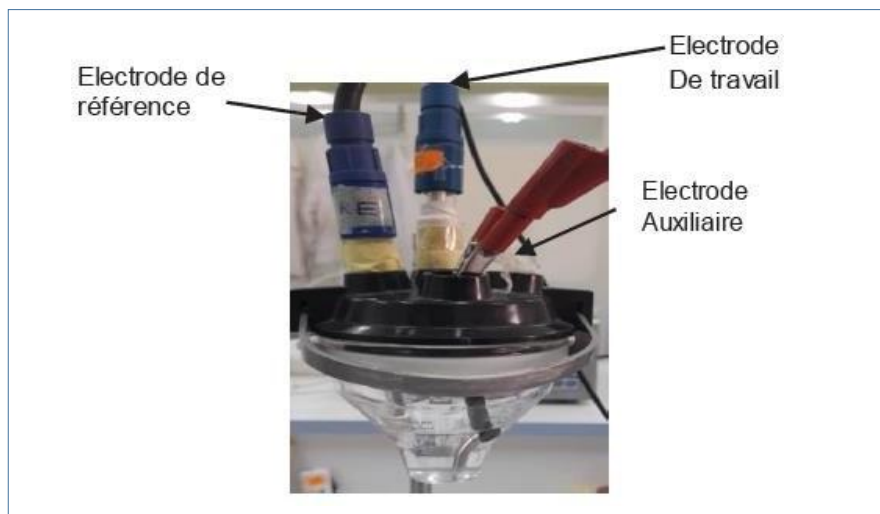


Figure. II.7 Cellule électrochimique à trois électrodes pour les mesures voltam-pérométriques

3.1.1. L'électrode de travail (électrode)

Elle est reliée à un électrolyte avec une autre partie métallique, une solution locale acide, pour former un circuit électrique.



Figure. II.8 L'électrode de travail

3.1.2. Électrode auxiliaire

Est une électrode qui est utilisée dans une cellule électrochimique, pour les analyses électrochimiques dans lesquelles circule le courant électrique.



Figure. II.9 Électrode auxiliaire

3.1.3. Électrode de référence

Est une électrode qui a un potentiel stable et est généralement connue pour avoir une grande stabilité du potentiel d'électrode en utilisant un système d'oxydo-réduction à des concentrations constantes (pour chaque paire redox dans une réaction).



Figure. II.10 Une électrode de référence.

3.2 Modification de la surface de l'électrode de travail

L'électrode de travail est un matériau transducteur dans lequel se déroule à sa surface la réaction électrochimique. Il se place dans la cellule électrochimique plongée dans la solution électrolytique avec deux autres électrodes « électrode auxiliaire et de référence » dans un système à trois électrodes. L'électrode de travail est considérée comme cathode si la réaction qui se déroule est une réaction de réduction et il est considéré comme anode si la réaction électrochimique est une réaction d'oxydation. Dans ce travail, l'électrode utilisée est à base d'Or (AuE) modifiée par l'oxyde de graphène réduit (rGo) et AgNPs (rGo-AgNPs).

4. Conclusion

Dans la partie expérimentale, nous avons préparé l'oxyde de graphène réduit en deux étapes, la première étape consiste à préparer un extrait naturel à base de la plante *Allium Sativum*. La deuxième étape est de mélanger l'extrait avec l'oxyde de graphène pour obtenir l'oxyde de graphène réduit (rGo).

Le chapitre détail aussi le matériel utilisé pour la préparation des réactifs y compris l'analyte à détecter qui est le pentachlorophénol (PCP). Aussi, le matériel utilisé pour les mesures électrochimiques. Nous avons confirmé que l'oxyde de graphène peut se réduire une méthode verte en utilisant un extrait naturel comme agent réducteur.

Références

Chen A, Chatterjee S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications. *Chem Soc Rev.* 2013;42(12):5425. doi:10.1039/c3cs35518g

Haase M, Schäfer H. Upconverting Nanoparticles. *Angew Chem Int Ed.* 2011;50(26):5808-5829. doi:10.1002/anie.201005159

Bayda S, Adeel M, Tuccinardi T, Cordani M, Rizzolio F. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules.* 2019;25(1):112. doi:10.3390/molecules25010112

CHAPITRE III :
Préparation du capteur à base de
rGo-AgNPs/AuE

1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats obtenus sur l'étude de l'effet des nanocomposite sur l'amélioration (Bai et Allaoui 2003) des performances des capteurs sont présentés (Modesti et al. 2005). L'oxyde de graphène (Go) a été préparé selon une méthode de Hummers modifiée (Alkhouzaam et al. 2020), par la suite, il a été réduit l'oxyde de graphène par les nanoparticules d'argent.

L'objectif de ce travail est de préparer un nouveau nanocomposite (AgNPs-rGo) pour améliorer la performance analytique du capteur pour la détection du PCP.

La caractérisation physico-chimique de l'oxyde de graphène (Go) et l'oxyde de graphène réduit par les nanoparticules d'argent (AgNPs-rGo) ont été caractérisés par microscope électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie. L'analyse du nanocomposite par la diffraction de rayons X (DRX) pour identifier la cristallinité du matériau. La caractérisation par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier X (FT-IR) a également été réalisée pour confirmer la présence AgNPs. La deuxième partie est la caractérisation électrochimique ou une série des essais est effectuée pour fixer les paramètres expérimentaux. Aussi, les paramètres analytiques du capteur à (AgNPs-rGo/AuE) et sa performance pour la détection du PCP est analysé à la fin de ce chapitre.

2. Caractérisation physico-chimique du nanocomposite synthétisé

2.1.1. Caractérisation de l'oxyde de graphène

La morphologie de l'oxyde de graphène est de forme des petits carreaux de l'ordre de nanomètre. Une agglomération des particules d'oxyde de graphène répartie de manière aléatoire sur toute la surface du composé.

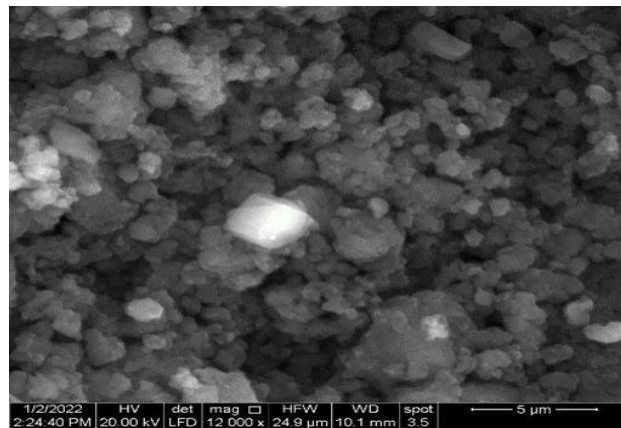


Figure III. 1 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de l'oxyde de graphène

2.1.2 Caractérisation de composé AgNPs

La figure III.2 montre que les nanoparticules d'argent sont bien mélangées avec les particules d'oxyde de graphène, il se montre par des petites particules la en couleur blanche. Le composé contient plusieurs cavités de petite taille de nanomètres à quelques micromètres.

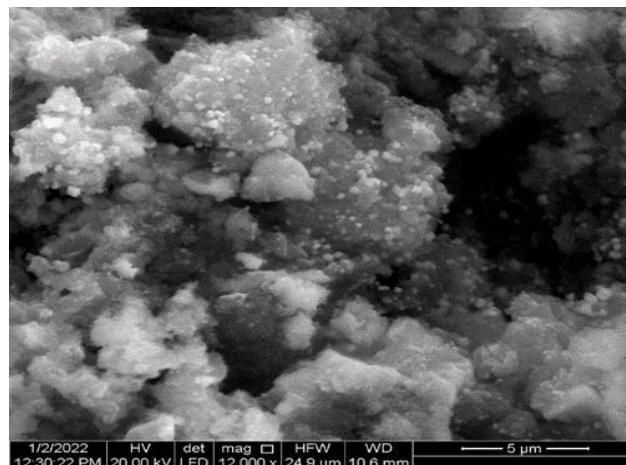


Figure III. 2 Analyse par microscope électronique à balayage de l'oxyde de graphène réduit par les particules d'argent.

2.1.3. Analyse par diffraction de rayons X (DRX) de (Go) (rGo)

L'analyse par diffraction de rayons (DRX) a également été réalisée pour analyser et vérifier la structure amorphe et cristalline. Les spectres de DRX obtenus sont présentés dans la (figure III.3). Pour confirmer les pics du AgNPs, forte valeur $2\theta=10.19^\circ$ qui correspond au plan (001), De plus, un petit pic à $2\theta=40^\circ$ a été observé, ce qui reflète le plan (002). Dans l'oxyde de graphène (Go), groupes fonctionnels contenant de l'oxygène lors de l'oxydation de graphite. Les nanoparticules d'argents (AgNPs) présentaient un pic de diffraction majeur avec la valeur 2θ est égale à $38,152^\circ$ représentant le plan (111), et 200 à $2\theta=46.2^\circ$, et 220 à $2\theta=64.4^\circ$ et 311 à $2\theta=78.6^\circ$ et sont en bon accord avec la littérature, Nanocomposite Go-AgNPs présentait un pic lié à la fois aux nanoparticules de GO et d'Ag. Mais un léger décalage de la position du pic vers la valeur 2θ inférieure confirmer l'intercalation des AgNPs dans les feuilles Go.

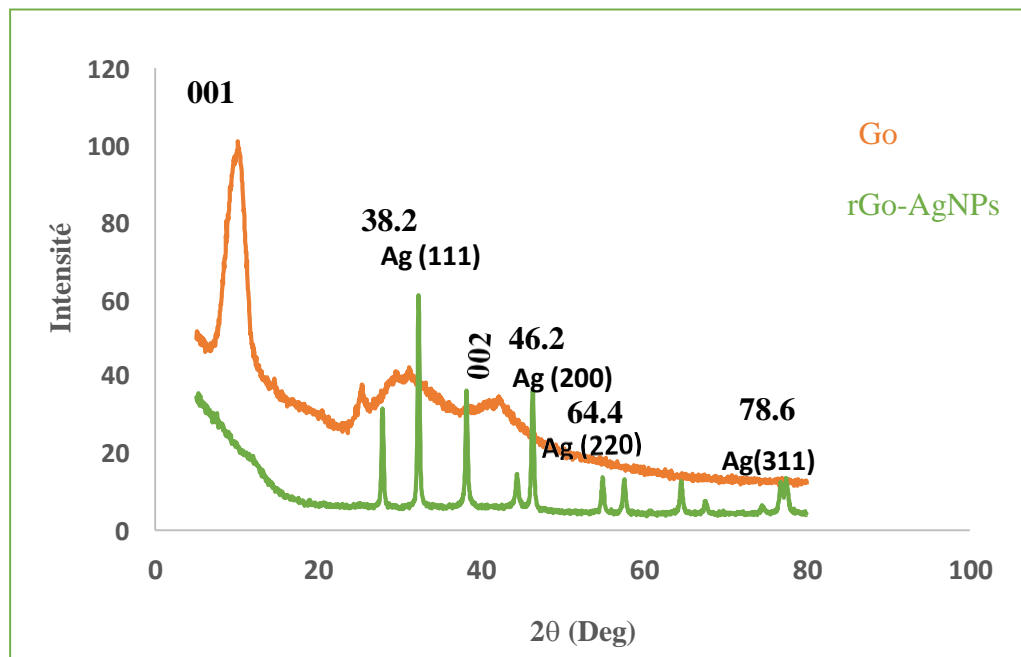


Figure III. 3 Analyse par diffraction de rayons X (DRX) (a) GO et (b) rGo- AgNPs

2.1.4 Caractérisation par (FT-IR) de (Go) et de (AgNPs-rGo)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier X (FT-IR) de l'oxyde de graphène (Go), une bande d'adsorption est apparue à 3405.23 cm^{-1} correspondant à la liaison -OH intermoléculaire qui disparut dans le nanocomposite Go-Ag. De plus, d'autres bandes sont apparues à 1548 , 1270.12 , 1084.56 cm^{-1} , correspondant à C=O , C-OH et C-O , respectivement. Après dopage, une diminution

de l'intensité des bandes C=O et -OH reflète l'intercalation des AgNPs sur la surface Go (figure III.4).

Domaine de vibration de l'association de l'alcool (-OH) ($3200-3600\text{ cm}^{-1}$).

Domaine fonctionnel de la double liaison carbone-hydrogène(C=O) ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$).

Domaine fonctionnel de la simple liaison carbone-carbone (C-OH) ($1400-2600\text{ cm}^{-1}$).

Domaine fonctionnel de la simple liaison carbone-oxygène (C-O) ($6000-1400\text{ cm}^{-1}$).

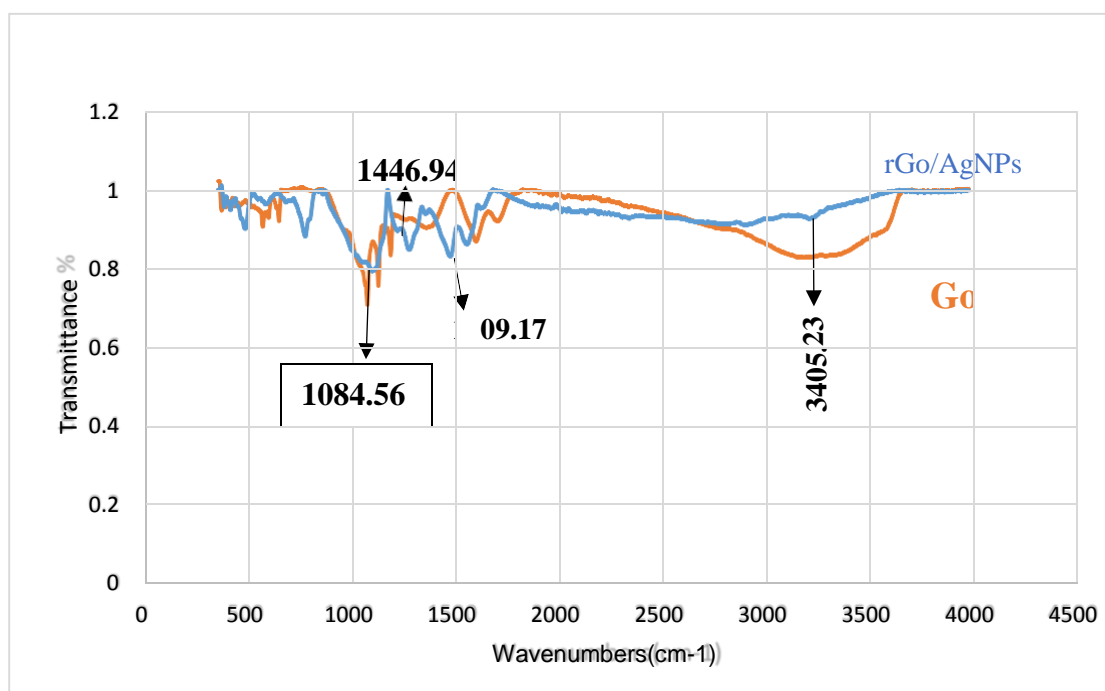


Figure III. 4 Analyse par diffraction par spectropscpie infrarouge à transformée de Fourier d X (FT-IR) (a) GO et (b) AgNPs X ((FT-IR)

2.2. Caractérisation électrochimique

2.2.1. Caractérisation électrochimique des électrodes modifiées

L'analyse électrochimique de l'électrode d'Or (AuE) modifiée par les composites synthétisés est effectuée par la méthode du voltamètre cyclique. Les résultats montrés sur (la figure III.5). Sont obtenus en utilisant les conditions expérimentales suivantes : la solution électrolytique utilisée est une solution tampon à base phosphate (PBS) de pH est égale à 7.4 et la vitesse de balayage est fixée à 100 mV/s.

Lors de l'utilisation d'une électrode en Or (AuE) seule sans additif, on remarque un pic de courant au voisinage de 45 μA (couleur noir). Après la modification de l'électrode d'Or par l'oxyde de graphène (Go), on observe que l'intensité de courant augmente ce qui confirme que le Go est un bon conducteur. La modification de l'électrode par le composé organométallique (rGo-AgNPs) déposé directement sur la

Surface d'une électrode en Or améliore considérablement la réponse en courant du capteur. Cela est dû aux propriétés conductrices de l'oxyde d'AgNPs, qui améliore la conduction et le transport des électrons rapides à la surface de l'électrode.

2.2.2. Détection électrochimique du pentachlorophénol (PCP)

La figure III.6. A. montre la réponse du capteur à base de rGo-AgNPs/AuE pour la détection du PCP par la technique de la voltamétrie cyclique (C.V.) et la courbe de calibration montrant la variation linéaire du courant en fonction de la concentration du PCP (Pentachlorophenol). Les conditions expérimentales sont fixées de manière que l'électrode modifiée à base de rGo-AgNPs/AuE donne sa meilleure réponse électrochimique : Les pics d'oxydation augmentent linéairement « $i (\mu A) = 0,00781x (\mu M) + 0.27217$ ($R^2 = 0,968$ » (Figure III. 6.B). Les pics d'oxydation augmentent linéairement « $i (\mu A) = 0,00571x (\mu M) + 0.22044$ ($R^2 = 0,972$ » avec l'augmentation de l'analyte PCP variant de 20 à 600 μM . Il existe une pic cathodique caractérisation l'électrodéposition du polymère. L'intensité maximale progressivement.

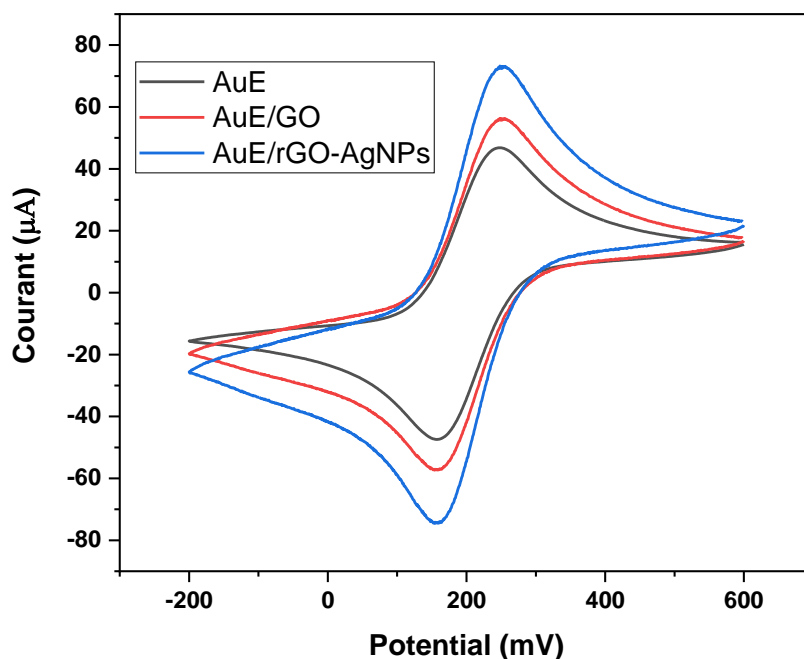


Figure III. 5 Voltammogrammes cycliques de l'électrode d'Or AuE (ligne noire), et de l'électrode modifiée, par GO/AuE (ligne rouge), rGo-AgNPs/AuE (ligne bleue), $V = 100 \text{ mV/s}$, $\text{pH} = 7,4$, solution tampon (0.1M); potentiel De balayage (-200 à 600mV).

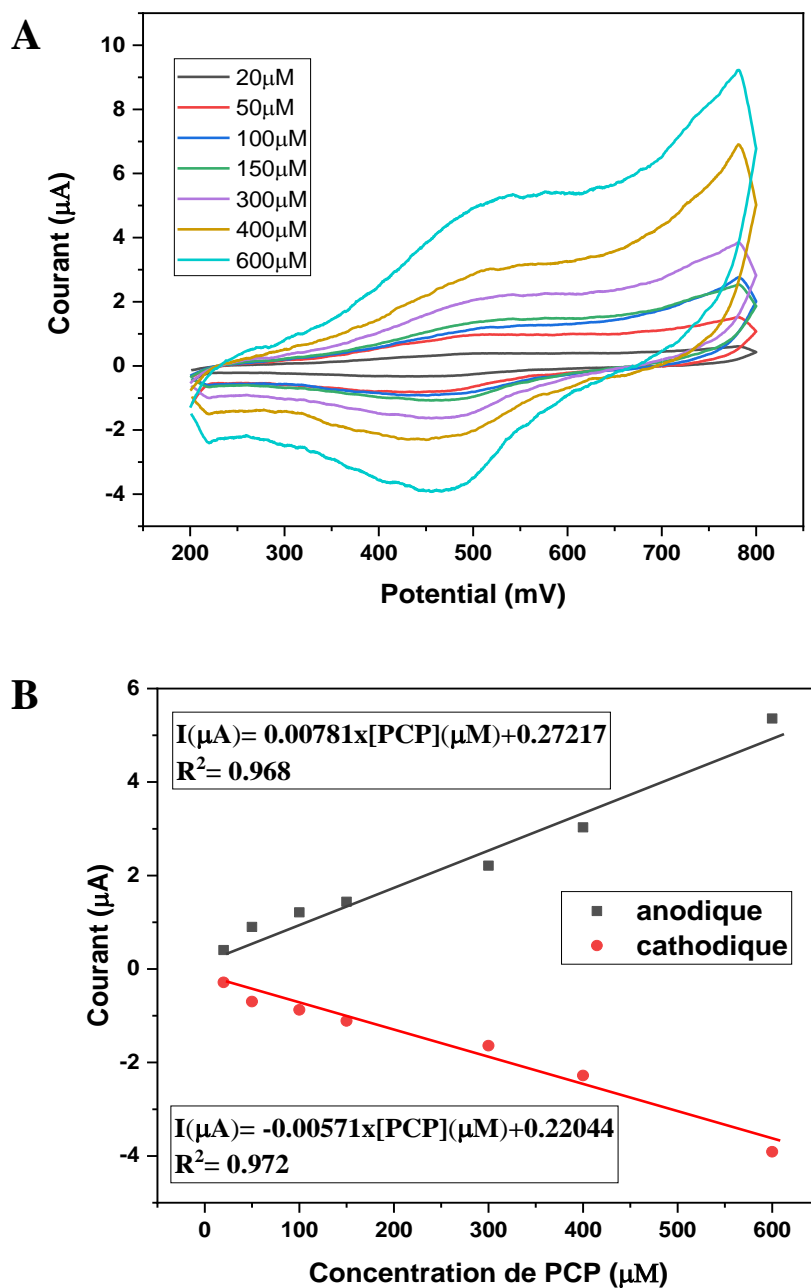


Figure III. 6 Réponses électrochimiques du capteur à base de rGo-AgNPs/AuE. **A)** Courbes du voltamètre cyclique (CV) pour différentes vitesses de balayage. **B)** Variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage (PBS 0.1M, pH=7.4). Réponses électrochimiques du capteur à base d'AgNPs-rGo/AuE.

2.2.3. Stabilité électrochimique

Il montre la stabilité électrochimique du capteur à base de rGo-AgNPs/AuE pour la détection du PCP par voltamètre cyclique. Nous avons étudié la stabilité électrochimique du capteur en présence de 100 μM de PCP (La figure III.7). Pendant 30 cycles consécutifs de microélectrodes en or à pH 7,4. La vitesse de balayage varie de 20 à 600 μm . Il existe un pic cathodique caractérisant l'électrodéposition du polymère. Le signal est légèrement variable, indiquant que le taux de stabilité de la réponse est de 85 % par rapport à la réponse actuelle initiale, ce qui indique que rGo-AgNPs/AuE a une bonne stabilité.

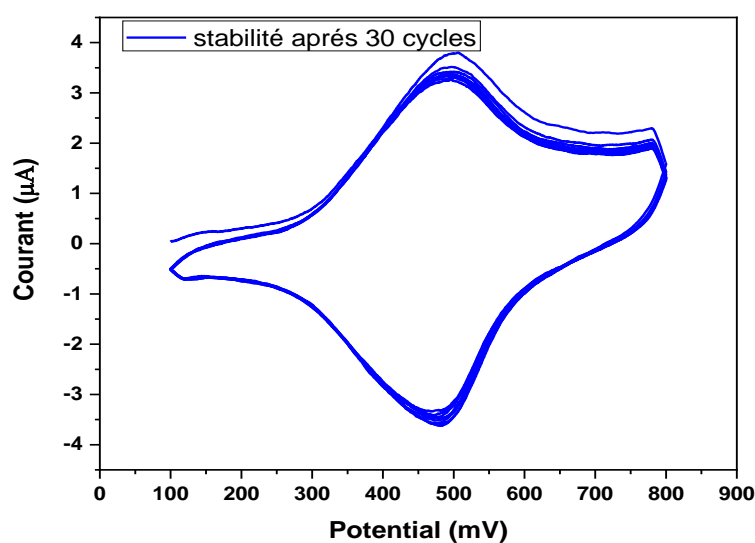


Figure III. 7 Stabilité électrochimique : Voltamétrie cyclique pour 30 cycles successifs dans une solution saline de tampon de phosphate de 0,1 M pH = 7,4; Taux de balayage 100 mV/s; Potentiel de balayage (100 à 800 mV).

3. Détermination des paramètres analytiques du capteur de (PCP)

3.1. Calcul de la limite de détection (LOD)

La limite de détection est calculée selon un rapport bruit/signal= 3 selon la formule suivante : $\text{LOD}=3*\text{SD}/\text{Pente}$. La limite du capteur à base de Fe-MOF/rGo/AuE pour la détection de Pentachlorophénol (PCP) est trouvée est égale à 4360.2 nM.

3.2. Calcul de la limite de quantification (LOQ)

La limite de quantification (LOQ) est calculée selon la formule suivante :

$$\text{LOQ}=10*\text{SD}/\text{la pente}$$

Le LOQ du capteur de nanoparticules d'argent AgNPs-rGo/AuE pour la détection de Pentachlorophénol (PCP) est trouvée est égale à 1312.27 nM.

3.3. Calcul de la gamme de linéarité et de la sensibilité du capteur

Les valeurs de de la gamme de linéarité et de la sensibilité du capteur sont montrés dans le tableau.III.1. La valeur de la sensibilité du capteur pour la détection de PCP est égale à 0.0078 nA/ μ M, ce paramètre de sensibilité est déterminé à partir de la pente de la droite de calibration. Ainsi, la gamme de linéarité est trouvée comprise entre 20 et 600 μ M.

Tableau .III. 1 Paramètres analytiques du capteur AgNPs-rGo/AuE pour la détection du Pentachlorophénol (PCP).

Paramètres	Valeur
Limite de détection (nM)	4360.2
Limite de quantification (nM)	1321.07
Gamme de linéarité (μ M)	20-600
Sensibilité (nA/ μ M)	0.0078

3.4. Performance analytique des capteurs

Le tableau III.2 présente une comparaison de la performance analytique des capteurs développés pour la détermination du Pentachlorophénol (PCP). L'équipe de (Wang et al. 2009) a préparé un capteur électrochimique par la modification de l'électrode de platine (Pt) en utilisant le dioxyde de cérium combiné avec le Chitosan. Le capteur offre une limite de détection de 0,00003 nM. On peut clairement constater que la combinaison de l'oxyde de graphène réduit avec nanoparticules d'argent (AgNPs-rGo/AuE) offre une large gamme de linéarité (de 20 μ M à 600 μ M). Le capteur que nous avons fabriqué, AgNPs-rGO/AuE, a une valeur de détection (LOD = 4360,2 nM).

Tableau.III. 2 Comparaison des performances analytiques de différents capteurs pour la détection du PCP.

Capteur	Technique	Gamme de Linéarité (μ M)	Limite de Détection (nM)	Références
Ag-rGO/GCE	DPV	0.008-10.0	1	(Wang et al. 2020)
CuS /CS/GCE	CV	1.88 -75.0	0.62	(Zou et al. 2013)
W-doped-TiO ₂ -CNTs/GCE	DPV	0.4 - 3.0	0.011	(Noor et al. 2016)
Pt/CeO ₂ /Chitosan	LSV	0.005 - 0.03	0.00003	(Wang et al. 2009)
MWCNT-EP/GCE	DPV	2 -12	0.80	(Nesakumar et al. 2017)
rGo-AgNPs/AuE	DPV	20-600	4360.2	Notre travail

5. Conclusion

Ce chapitre présente la préparation d'un nouveau capteur AgNPs-rGo/AuE pour la détection du pentachlorophénol (PCP) comme polluant dans l'eau. Le nouveau composite AgNPs-rGo a été synthétisé par une méthode de précipitation chimique facile en une seule étape. Le composite a ensuite été utilisé pour concevoir la plate-forme de détection de pentachlorophénol (PCP). La caractérisation physico-chimique et électrochimique du nanocomposite (AgNPs-rGo) montre qu'il possède d'excellentes propriétés électriques par rapport à l'électrode d'Or.

Aussi, le composite AgNPs-rGo a montré une excellente activité électroanalytique pour la détection du PCP en raison de l'effet synergique de l'AgNPs avec rGo. En outre, la faisabilité du AgNPs-rGo/AuE a également été évaluée en analysant le PCP dans la solution électrolytique à base de tampon phosphate (PBS). Le capteur est très performant pour la détermination de traces du Pentachlorophénol (PCP), avec une limite de détection très basse ($LOD=4360.2$ nM), une large gamme de linéarité (20-600 μ M). Aussi, le capteur (AgNPs-rGo/AuE) offre une meilleure sensibilité de (0.0078 μ A/ μ M). Les résultats suggèrent qu'AgNPs-rGo/AuE est une plate-forme de détection pratique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bai JB, Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites—experimental investigation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003; 34(8):689-694. doi:10.1016/S1359-835X(03)00140-4

Modesti M, Lorenzetti A, Bon D, Besco S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polymer*. 2005; 46(23):10237-10245. doi:10.1016/j.polymer.2005.08.035

Alkhouzaam A, Qiblawey H, Khraisheh M, Atieh M, Al-Ghouti M. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. *Ceramics International*. 2020;46(15):23997-24007. doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.177

Wang L, Li X, Yang R, Li JJ, Qu LB. A Highly Sensitive and Selective Electrochemical Sensor for Pentachlorophenol Based on Reduced Graphite Oxide-Silver Nanocomposites. *Food Anal Methods*. 2020; 13(11):2050-2058. doi:10.1007/s12161-020-01823-2

Noor AM, Rameshkumar P, Yusoff N, Ming HN, Sajab MS. Microwave synthesis of reduced graphene oxide decorated with silver nanoparticles for electrochemical determination of 4-nitrophenol. *Ceramics International*. 2016;42(16):18813-18820. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.026

Wang HF, He Y, Ji TR, Yan XP. Surface Molecular Imprinting on Mn-Doped ZnS Quantum Dots for Room-Temperature Phosphorescence Optosensing of Pentachlorophenol in Water. *Anal Chem*. 2009; 81(4):1615-1621. doi:10.1021/ac802375a

Nesakumar N, Gumpu MB, Nagarajan S, Ramanujam S, Rayappan JBB. Simultaneous voltammetric determination of captan, carbosulfan, 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzodioxin and pentachlorophenol in groundwater by ceria nanospheres decorated platinum electrode and chemometrics. *Measurement*. 2017;109:130-136. doi:10.1016/j.measurement.2017.05.047

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ce travail est de proposer une nouvelle plateforme de détection à base de polymères à empreinte moléculaire pour la détection du pentachlorophénol. La description de la méthode de préparation du capteur en utilisant l'oxyde de graphène réduit par un extrait naturel est montrée dans ce travail.

Le capteur résultant est très performant en termes de sensibilité et la couche sensible à base de (AgNPs-rGo) montre une activité électrocatalytique élevée par rapport aux capteurs déjà développés. En plus, la structure du composé préparé est d'une forme tridimensionnelle distribuée de manière très homogène sur la surface de l'électrode. Aussi, le matériau est très poreux ce qui a offert plus de sites catalytiques. Cela est confirmé par les techniques électrochimiques où un pic de courant important est obtenu en utilisant l'électrode modifiée par le composé (AgNPs-rGo) par rapport à l'électrode non modifiée.

Ce travail nous a permis de comprendre l'électrochimie des matériaux à travers la caractérisation par la méthode de la voltamétrie cyclique et à ondes carrées. Par conséquent, l'évaluation de la performance analytique du capteur montre que le capteur offre une limite de détection très basse de (LOD= 4360.2 nM), et une sensibilité élevée de (0.0078 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$). Avec une large gamme de linéarité allant de 20 jusqu'à 600 μM . Les résultats obtenus ont montré que les nanoparticules d'argent (AgNPs-rGo) préparé dans ce travail sont très biocompatibles et son utilisation dans la plateforme de détection est très avantageuse pour la détermination des polluants dans les effluents liquides.

ملخص. يتكون هذا العمل من تحضير مركب بوليمر بتقنية طباعة البوليمر الجزيئي (MIPs) من أجل صناعة جهاز استشعار كهروكيميائي جديد للكشف عن الملوثات العضوية. تعتمد منصة الكشف على استخدام أكسيد الجرافين المختزل بمستخلص نباتي محلي مثل الثوم. يتم تحسين الظروف التجريبية أداء البلمرة الكهربائية للبوليمرات الجزيئية. يتم تطبيق الخصائص الكهروكيميائية لتأكيد البلمرة الكهربائية للمونومرات. يتيح التحليل الفيزيائي والكيميائي تحديد تكوين المركب النانوي وتشكله. يتم إجراء دراسة الأداء التحليلي لجهاز الاستشعار بناء على تقنية طباعة البوليمر الجزيئي (MIPs) لتحديد حد الكشف ومدى الخطية بالإضافة إلى الحساسية والاستقرار التشغيلي. يوضح تقييم الأداء التحليلي للمستشعر أن حدّ الكشف منخفض جدا ($LOD = 4360.2$ نانومتر)، و يتميز بحساسية عالية تبلغ ($0.0078 \mu A / \mu M$). مع نطاق واسع من الخطية من 20 حتى 600 ميكرومتر.

الكلمات المفتاحية: طباعة البوليمرات الجزيئية، rGo، اختزال الجرافين، المستشعر الكهروكيميائي، الكهرو-البلمرة

Résumé. Ce travail consiste à préparer un composite polymère par la technique de l'impression moléculaire des polymères (MIPs) afin de construire un nouveau capteur électrochimique pour la détection des polluants organiques. La plateforme de détection est basée sur l'utilisation de l'oxyde de graphène réduit par un extrait de plante locale telle que l'Ail. Les conditions expérimentales doivent être optimisées pour performer l'électropolymérisation des polymères moléculaires. La caractérisation électrochimique s'applique pour confirmer l'électropolymérisation des monomères. L'analyse physico-chimique permet de déterminer la formation du nanocomposite et sa morphologie. L'étude de la performance analytique du capteur à base de MIPs s'effectue pour déterminer la limite de détection et la gamme de linéarité ainsi que la sensibilité et la stabilité opérationnelle du capteur. L'évaluation de la performance analytique du capteur montre que le capteur offre une limite de détection très basse de ($LOD = 4360.2$ nM) et une sensibilité élevée de ($0.0078 \mu A / \mu M$) avec une large gamme de linéarité allant de 20 jusqu'à 600 μM .

Mots clefs : Impression moléculaire des polymères, rGo, réduction du graphène, capteur électrochimique, électropolymérisation.

Abstract. In this work based on the preparation of a polymeric composite using molecularly imprinted polymer technique (MIPs) in order to construct a new electrochemical sensor for the detection of organic pollutants. The sensing platform is based on the use of graphene oxide reduced by a green extract such as Garlic. The experimental conditions were optimized to perform the electropolymerization of molecular polymers. Electrochemical characterization is applied to confirm the electropolymerization of monomers. The physico-chemical analysis allows the determination of chemical structure of the nanocomposite and its physical morphology. The study of the analytical performance of the sensor based on MIPs is carried out to determine the detection limit and the range of linearity as well as the sensitivity and operational stability. The evaluation of the analytical performance of the sensor shows that the sensor offers a very low detection limit of ($LOD = 4360.2$ nM), and a high sensitivity of ($0.0078 \mu A / \mu M$) with a wide linear range from 20 up to 600 μM .

Key words: Printing of molecular polymers, rGo, graphene reduction, electrochemical sensor, electropolymerization.