

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées
Département de génie de procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de master II

En génie des procédés de l'environnement

Thème

ELABORATION D'UN CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE
POUR LA DETECTION DU NITRATE DANS L'EAU

Réalisé par :

GHALLOUS CHARAFEDDINE

DACI MOHAMMED LAZHAR

Devant le jury composé de :

Dr. CHAOUKI mourad

Dr. SIBOUKEUR hicham

Dr. BELKHALFA hakim

M.C.A. Président

M.C.A. Examineur

M.C.A. Rapporteur

UKM Ouargla.

UKM Ouargla.

Année universitaire : 2021/2022



REMERCIEMENTS

Louange et à Dieu pour la bénédiction de l'Islam et de la Sunnah Nous remercions Dieu et le remercions de nous avoir permis d'achever ce travail, en espérant qu'il profitera aux autres. Ce travail n'aurait pas de valeur et n'aurait pas été possible sans l'aide et l'encadrement de M. **HAKIM BELKHALFA** Nous le remercions pour la qualité exceptionnelle de son encadrement, sa patience et ses encouragements à notre égard. Nous remercions également tous les travailleurs de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques pour leur bon accueil et partager leur expérience avec nous pendant la période de stage, en particulier **MOUFFEK SARRA**, qui a eu un grand rôle dans l'accomplissement de ce travail. Nous tenons à remercier chaleureusement nos parents généreux et tous les membres de la famille, nous n'oublions pas non plus nos amis et compagnons pour leur encouragement moral. Enfin, nous remercions également tous nos professeurs pour leur générosité et leur grande patience.

Dédicace

Nous dédions cet humble travail à nos chers parents qui nous ont montré le mode de vie et nous ont tout donné pour vivre heureux **daci fatah** et **ghallous saci, belaziz fatima zahra** et **amrani djamila**, aux frères et sœurs et à tous les membres de la famille du ghallous et daci « **maria, marwan et rihab** » et qui ne nous ont pas épargné leur soutien et les proches leurs encouragements, Aux **Yahya** et **wafa**, aux **Dia** et **Nahla** et la famille de al irfan ,À l'âme du cher professeur, **Al-Mishri Qusoum**, et à tous ceux qui nous ont enseignés et guidés jusqu'à notre arrivée. Aux amis, aux bien-aimés et aux camarades de classe, classe de 2022, et à tous ceux qui étaient à nos côtés et nous soutenaient en cas de besoin.



Charafeddine et mohammed lazhar

Résumé :

Dans ce travail un nouveau capteur pour la détection de nitrate(NO_3^-) est développé. Le capteur est basé sur la modification de l'électrode d'Or par un composite de complexe de cuivre/rGo préparé par la méthode de précipitation et ensuite immobilisé sur la surface de l'électrode par adsorption. La morphologie et la structure chimique du composite complexe de cuivre/rGo ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX). La détection du nitrate effectuée par la technique de voltamètre à ondes carrées montre que le capteur est très performant, Ces résultats sont encourageants pour de futures recherches, qui pourraient faire de ce capteur une véritable option pour la détection des nitrate(NO_3^-).

Abstract :

In this work a new sensor for the detection of nitrate(NO_3^-) is developed. The sensor is based on the modification of the gold electrode by a composite of copper/rGo complex prepared by the precipitation method and then immobilized on the electrode surface by adsorption. The morphology and chemical structure of the copper/rGo complex composite were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and by Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis. The detection of nitrate carried out by the technique of voltammetry with square waves shows that the sensor is very efficient, these results are encouraging for future research, which could make this sensor a real option for the detection of nitrate (NO_3^-).

ملخص:

في هذا العمل تم تطوير جهاز استشعار جديد للكشف عن النترات يعتمد المستشعر على تعديل قطب الذهب بواسطة طريقة الترسيب ثم تجمد على سطح القطب بواسطة المعد rGo / بواسطة مركب من النحاس (MEB) عن طريق المسح المجهر الإلكتروني rGo / تميز التركيب الكيميائي لمركب النحاس الامتزاز إن الكشف عن النترات الذي تم بواسطة (EDX) التحليل المجهر للأشعة السينية المشتتة للطاقة وبواسطة جهاز الاستشعار فعال للغاية، وهذه النتائج مشجعة للبحث تقنية قياس الفولتميتر مع الموجات المربعة يوضح أن في المستقبل، مما قد يجعل هذا المستشعر خيارًا حقيقيًا لاكتشاف النترات.

Liste de figures

Figure	titre	page
Figure I.1	Schéma de principe simple du capteur	2
Figure I.2	Les principaux composants d'un capteur	2
Figure I.3	Détection électrochimique	7
Figure I.4	Principe d'un biocapteur	10
Figure I.5	Le trajet du signal émis par biocapteur	11
Figure I.6	Principe de fonctionnement d'un biocapteur piézoélectrique	12
Figure I.7	Composants généraux d'un biocapteur électrochimiques intégré typique	14
Figure I.8	Structure physique du graphène	15
Figure I.9	Structure chimique Passer de graphène à oxyde de graphène réduit	17
Figure II.1	refroidir le mélange dans bain de glass	21
Figure II.2	rota vapeur	21
Figure II.3	mélange des acide et glass de H2O2	21
Figure II.4	Centrifuger	22
Figure II.5	avant séchage	22
Figure II.6	Après séchage	22
Figure II.7	Mortier manuel	22
Figure II.8	Structure chimique du ligand	23
Figure II.9	Structure chimique du complexe ligand de cuivre	23
Figure II.10	Schéma de principe d'une cellule électrochimique simple	24
Figure II.11	Solutions colloïdales	26
Figure II.12	Étapes de séchage de la solution colloïdal sur papier d'or	26
Figure II.13	ultrasons	27
Figure II.14	Dispositif expérimental pour les mesures voltampérométriques	28
Figure II.15	Les mesures électrochimiques	28

Figure III.1	Analyse par spectrométrie IR de la structure GO et RGO	29
Figure III.2	un métalliseur	30
Figure III.3	Appareil microscope électronique à balayage (MEB)	30
Figure III.4	Analyse par microscope électronique à balayage d'oxyde de graphène réduit	31
Figure III.5	Analyse par microscope électronique à balayage de mélange (RGO/complexe de cuivre)	31
Figure III.6	Analyse par microscope électronique à balayage de complexe ligand de cuivre	32
Figure III.7	Courbe analyse chimique EDX du RGO	33
Figure III.8	Courbe analyse chimique EDX du complexe ligand de cuivre	33
Figure III.9	Courbe analyse chimique EDX du mélange (RGO + complexe)	34
Figure III.10	courbes de square wave d'oxydation du NO_3^- tracée sur une électrode à base de RGO dans des solutions tampons PH=7 et de différentes concentrations 0.01 ;0.02 ;0.03 ;0.04 ;0.05 M	34
Figure III.11	courbes de square wave d'oxydation du NO_3^- tracée sur une électrode à base de RGO+COM dans des solutions tampons PH=7 et de différentes concentrations 0.01 ;0.02 ;0.03 ;0.04 ;0.05 M	35
Figure III.12	courbes de square wave d'oxydation du NO_3^- tracée sur une électrode à base de RGO+COM dans des solutions tampons PH=7 et de différentes concentrations 0.01 ;0.02 ;0.03 ;0.04 ;0.05 M	36
Figure III.13	Variation de l'intensité du courant en fonction de la concentration du NO_3^- (électrode à base de RGO+ COMPLEXE, PH=7)	37

Listes des abréviations

-[BIO 7 110] DUPONT (D)	-Applications des biocapteurs : du contrôle des aliments à la recherche de vie sur Mars. [BIO 7 100], Procédés chimie –bio– agro (2009).
-IUPAC	(Union internationale de chimie pure et appliquée)
- (SPR)	la résonance plasmonique de surface
-ISFET	Ion-Sensitive Field Effete Transistor
-ENFET	Enzyme Field Effete Transistor
-FET	Field Effete Transistor
-GO	Oxyde de graphène
-RGO	Oxyde de graphène réduit
-ET	Electrode de travail
-CE	Contre electrode
-ER	Electrode de referents
-MEB	Microscope elèctronique à balayage

REMERCIEMENTS

Dédicace

RESUME

LISTES DES FIGURES ET ABREVIATIONS

Introduction générale

Sommaire

Chapitre I : Généralités

I.1- le capteur.....	1
I.1.1- Historique.....	1
I.1.2- Définition.....	1
I.1.3- Fonctionnement et structure de capteurs.....	2
I.1.3.1-Comment fonctionnent les capteurs.....	2
I.1.3.2-Les principaux composants d'un capteur.....	2
I.1.4- Description des technologies de capteurs.....	3
I.1.5- classification de capteur.....	4
I.1.6- caractéristiques métrologiques.....	4
I.1.7-Les différents types de capteurs.....	4
I.2- Capteur électrochimique.....	5
I.2.1- Introduction.....	5
I.2.2- Catégories de capteurs électrochimiques.....	6
I.2.3- Description des accessoires du capteur électrochimique.....	6
I.2.4- Principe Capteurs électrochimiques.....	6
I.2.5- Les différents types de capteurs électrochimiques.....	7
I.3- les biocapteurs.....	8
I.3.1- Généralités.....	8
I.3.2- Définition.....	8
I.3.3- Structure de biocapteur.....	9
I.3.4- principe de biocapteur.....	9

I.3.5-TYPE DE BIOCAPTEUR	11
I.3.5.1-biocapteur piézoélectrique	11
I.3.5.2-biocapteur optique.....	12
I.3.5.3-biocapteur électrochimiques CMOS	13
I.3.6-Classement biocapteurs	14
I.3.7-Transducteur	14
I.4- Oxyde de graphène réduit (RGO).....	15
I.4.1- Généralité sur le graphène.....	15
I.4.2- Définitions.....	16
I.4.2.1- Graphène	16
I.4.2.2- L'oxyde de graphène (GO).....	16
I.4.2.3- L'oxyde de graphène réduit (RGO).....	16
I.4.3- la différence entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.....	17
I.4.4- Les propriétés de l'oxyde de graphène	17
I.4.5- Les propriétés électroniques du graphène.....	18
I.4.6- la méthode de hummer.....	18

Chapitre II : Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

II.1- le synthèse des produites.....	20
II.1.1-Matériels de laboratoire et produits et appareillages utilisés.....	20
II.1.2-Préparation.....	21
II.1.2.1-Synthèse du GO et RGO.....	21
II.1.2.2- synthèse du ligand.....	23
II.1.2.3- synthèse du complexe ligand de cuivre.....	23
II.2-La détection des polluant.....	24
II.2.1- La cellule électrochimique.....	24
II.2.2-praparation les solutions.....	24
II.2.2.1-Matériels de laboratoire et produits et appareillages utilisés.....	24

II.2.2.2- préparation des solutions colloïdales	25
II.2.2.3- préparation solution du KMNO ₃	27
II.2.3-Mesures électrochimiques.....	27

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1- Analyse par IR de la structure du l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.....	29
III.2- métaliseur.....	29
III.3-Caractérisation physico-chimique des produits synthétisés.....	30
III.3.1-Analyse par MEB de la structure du l'oxyde de graphène réduit.....	31
III.3.2-Analyse par MEB de la morphologique de la structure de mélange (complexe/RGO)	31
III.3.3- Analyse par MEB de la morphologique de la structure de complexe ligand de cuivre.....	32
III.4-analyse chimique par EDX.....	32
III.4.1- analyse chimique par EDX du RGO.....	32
III.4.2- analyse chimique EDX du complexe ligand de cuivre.....	33
III.4.3- analyse chimique EDX du mélange (RGO + complexe)	33
III.5-Etude elecrtchimique.....	34
III.5.1-Dosage des nitrates par square wave.....	34
III.5.1.1-étude de dosage par électrode du RGO.....	34
III.5.1.2- étude de dosage par électrode du RGO + ligand.....	35
III.5.1.3- étude de dosage par électrode du RGO + complexe.....	36
III.5.2-Courbe d'étalonnage.....	37

CONCLUSION

Références bibliographies

Introduction générale

L'eau est une ressource qui englobe tout ce qui nous entoure, c'est Nécessaire à notre corps humain et à la base de notre alimentation, c'est un besoin Vital, c'est pourquoi on lui accorde tant d'importance. l'eau est la vie.

La pollution de l'eau est une dégradation chimique, physique, biologique et bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'être humain et ses activités . Le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers...) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles sont les causes de la pollution de l'eau

Quant aux eaux souterraines, leur qualité est liée à la nature le sol dans lequel il se trouve étaler. Même dans des conditions naturelles, les eaux souterraines ne sont pas toujours bonne qualité. Certains environnements géologiques libèrent de fortes concentrations de sels Les minéraux et l'eau qui s'y trouvent peuvent être impropres à la consommation

Les instruments analytiques classiques pour pour la détection d'une espèce chimique sont généralement complexes, coûteux et volumineux . De plus, les phases de préparation des échantillons, d'incubation et d'exploitation des résultats augmentent souvent très fortement la durée totale

d'analyse, D'où l'intérêt de développer de nouveaux dispositifs miniaturisés, moins couteux et surtout capables de faire des analyses en temps réel. Les capteurs électrochimiques répondent à la plupart de ces exigences, et sont donc les meilleurs candidats potentiels

A travers ce mémoire, nous visons à travailler sur l'élaboration d'un capteur électrochimique de nitrate à base d'oxyde de Graphene réduit (RGO) et de complexe de cuivre co-déposés par procédé électrophorétique

Notre mémoire s'articule sur trois parties :

La première partie traite des généralités sur capteur electrochimique

Le deuxième chapitre porte sur le procédé expérimental que nous vous utilisé et les techniques de caractérisations.

Dans le chapitre 3, les résultats des mesures sont présentés et discutés.

Chapitre I : Généralités

I.1- le capteur :

I.1.1- Historique :

Les capteurs chimiques ont une longue et illustre histoire, qui a commencé en 1960 avec les travaux de Clark et Lyon sur la détection du glucose [5]. Les biocapteurs sont un sous-groupe bien connu des capteurs chimiques. Suite au développement du premier biocapteur par Updicke et Hicks en 1967, ces études ont été élargies [6]. La création de ces dispositifs était simple avant l'invention du premier capteur biologique. Il s'agit d'un domaine de recherche interdisciplinaire qui relie les principes de séquençage (physique, chimie et biologie) aux nanotechnologies et à la micro-prismatique. Télémédecine et médecine appliquée Diverses enzymes appartiennent aux classes des oxydoréductases. Des biocapteurs associant hydrolase et lyases ont été développés pour être utilisés dans les domaines de la santé, de la médecine vétérinaire, de la nutrition, de la surveillance environnementale et de la défense [7]. Quelques années plus tard, ces systèmes sont devenus de plus en plus complexes, C'est pourquoi les scientifiques, les développeurs et les propriétaires de la recherche scientifique s'efforcent de moderniser et de développer des capteurs chimiques pour devenir plus efficaces et efficaces.

I.1.2- Définition :

Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, exemple : une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité, la déviation d'une aiguille... On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur, le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.

Les capteurs sont les composants fondamentaux des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre relève de la catégorie de l'instrumentation [8]. Dans la plupart des cas, une sortie alimentée électriquement est obtenue. Cela pourrait être quelque chose comme : une charge, une tension, un courant ou une impédance (R, L, C).

Aussi, d'une autre manière Un capteur est un appareil qui détecte, quantifie et représente un phénomène physique sous la forme d'un signal électrique. La capacité à délivrer une grandeur physique directement utilisable pour une mesure ou une commande distingue le capteur du détecteur et du capteur [9].

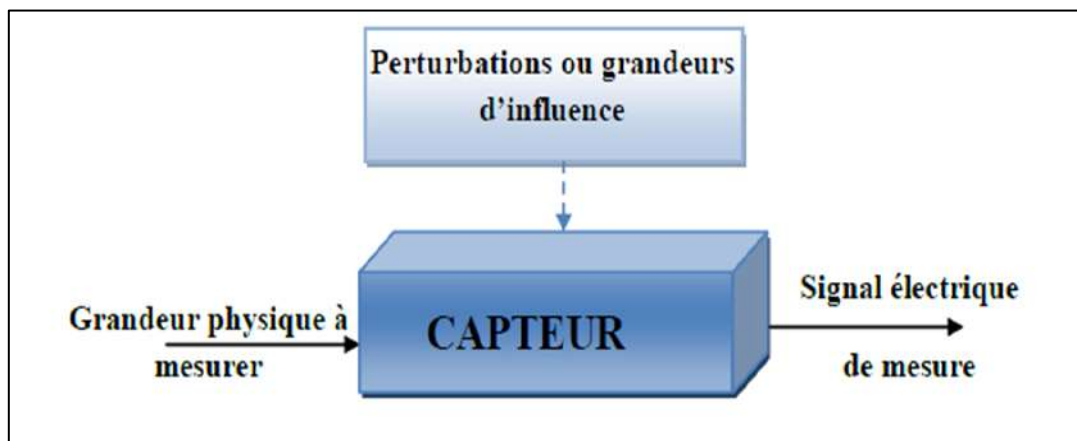


Figure I.1 : Schéma de principe simple du capteur

I.1.3- Fonctionnement et structure de capteurs :

I.1.3.1- Comment fonctionnent les capteurs :

Un capteur convertit la grandeur physique à mesurer en une grandeur électrique et la traite de manière à ce que les signaux électriques puissent être facilement transmis et traités en temps réel. Le capteur peut indiquer si un objet est présent ou absent (binaire) ou si une valeur mesurée a été atteinte (analogique ou numérique).

I.1.3.2- Les principaux composants d'un capteur :

Un capteur est constitué de trois composants principaux :

-Description dans schéma [10] :



Figure I.2 : Les principaux composants d'un capteur

-(1) La zone sensible contient la technologie sensorielle, qui est basée sur une technologie spécifique. Vous pouvez choisir la meilleure technologie de capteur pour votre application grâce à la variété des technologies disponibles.

-(2) L'électronique de traitement convertit la grandeur physique à mesurer en une grandeur électrique.

-(3) La sortie de signal contient l'électronique, qui est reliée avec un système de commande.

Diverses technologies de capteurs vous assistent dans la détection ou la mesure d'objets. Les capteurs produisent un signal de commutation ou une valeur mesurée, selon la technologie :

- Les **capteurs inductifs** génèrent un champ électromagnétique. Celui-ci crée des courants de Foucault dans les objets métalliques. Le capteur détecte ce changement.
- Les **capteurs capacitifs** génèrent un champ de mesure capacitif. Un objet entrant dans le champ de mesure entraîne la modification de ce dernier. Le capteur réagit à ce changement.
- Les **capteurs optoélectroniques** (barrages optiques) sont toujours constitués d'un émetteur et d'un récepteur. Il existe des détecteurs optiques, des barrages optiques à réflexion et des barrages optiques unidirectionnels.
- Les **capteurs à ultrasons** émettent une impulsion sonore dans la plage non audible. L'écho de l'objet est exploité.
- Les **capteurs magnétiques** détectent un aimant externe. L'intensité du champ générée par l'aimant est exploitée.
- Les **capteurs magnétostrictifs** détectent la position d'un aimant au moyen d'une mesure du temps de propagation.

I.1.4- Description des technologies de capteurs :

Le principe de base permet à un capteur chimique (ou biochimique, physico-chimique) de traduire la concentration d'une espèce chimique en un signal électrique. Ce dispositif est constitué de la partie reconnaissance - la partie sensible - couplée à un système de conversion, qui convertit le processus de reconnaissance en un signal électrique global amplifié.

Il existe deux types d'opérations de reconnaissance : Les systèmes d'affinité, dans lesquels il y a une interaction spécifique entre l'espèce détectable X et le site de reconnaissance Sa, aboutissant au développement du complexe XSa : $XSa \rightleftharpoons X + S$ La création de ce complexe se traduit par un changement "physique". Le paramètre de la partie reconnaissance (masse, charge électrique, propriétés optiques, etc.)

Il peut facilement être converti en un signal électrique et/ou amplifié. Les capteurs électrochimiques (ISE à électrode spécifique ou transistors à effet de champ ISFET) sont des exemples de technologie basée sur ce principe. Les réactions $X + Sc \rightleftharpoons XSc$ $Sc + P \rightleftharpoons ScP$ représentent des systèmes catalytiques, avec Sc représentant le site de reconnaissance catalytique et P représentant le produit de réaction catalytique. Le site catalytique de reconnaissance permet la conversion de X en P, le site catalytique étant finalement complètement régénéré [11].

I.1.5- classification de capteur :

Il y a deux classification dans le capteur

- Les capteurs passifs
- Les capteurs actifs

I.1.6- caractéristiques métrologiques :

- Qui sont :

Etendue de mesure, Sensibilité, Finesse, Linéarité

- Une autre des caractéristiques fixes du capteur :

Fidélité, Justesse, Précision, Rapidité

I.1.7-Les différents types de CAPTEURS :

- Capteurs électrochimiques
- Capteurs résonnants (piezo-électriques) : QCM (Quartz cristal microbalance), SAW (Surface acoustic wave)
- Capteurs optiques : diodes laser, fibres optiques, guides d'onde, interféromètres.
- Miniaturisés
- Biocapteurs

I.2- Capteur électrochimique :

I.2.1- Introduction :

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.

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...

Les domaines d'application d'un capteur électrochimique sont variés :

- Le contrôle de la qualité de l'eau
 - Le contrôle des procédés industriels
 - La mesure et le contrôle des dosages de produits chimiques
 - La sécurité de l'eau potable
 - La sécurité des membranes OI
 - Le contrôle de la qualité de l'eau de piscine
 - La surveillance des tours de refroidissement
 - La pisciculture
- La durée de vie d'un capteur électrochimique peut varier en fonction de son utilisation. Cependant, il a été conçu avec une tête remplaçable, facile à manipuler et permettant ainsi une plus grande flexibilité. Il ne demande aucun réactif pour la mesure [12].
- par exemple L'utilisation d'un capteur électrochimique permet de contrôler les réseaux d'eau en temps réel. Il ne demande pas un réétalonnage sur place et le remplacement de la membrane n'est plus nécessaire. Il permet une stabilité à long terme du signal tout en ayant des coûts de maintenance très minimes. Le capteur électrochimique fonctionne également sans produit chimique.

Il permet de mesurer les principales sortes de désinfection telles que le chlore (HOBr, ClO₂, HOCl) ou encore la température. Le capteur électrochimique mesure le chlore actif en ligne jusqu'à 10 bar de pression maximale. Il fonctionne sur batterie.

I.2.2- Catégories de capteurs électrochimiques :

1. Les capteurs potentiométriques : Pour tous les systèmes oxydo-réducteurs
2. Les capteurs ampèremétriques : Pour toutes les espèces ionisables en solution
3. Les capteurs polarographiques : Pour toutes les espèces oxydables ou réductibles en solution.

I.2.3- Description des accessoires du capteur électrochimique :

Un capteur électrochimique (EC) de gaz classique possède trois électrodes : une électrode de travail (ET), aussi nommée électrode de mesure (EM) ; une électrode de référence (ER) ; et une contre-électrode (CE). Un électrolyte entoure les trois électrodes. En fonctionnement, le gaz cible passe via une membrane poreuse dans le capteur, où il interagit avec l'électrode de travail. La réaction électrochimique qui en résulte peut-être une oxydation ou une réduction, selon le gaz. La réaction génère un courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode proportionnel à la quantité de gaz présent [13].

I.2.4- Principe Capteurs électrochimiques :

Capteurs électrochimiques Dans ces dispositifs, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de capteurs ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité). Cette famille de capteurs recouvre plusieurs techniques : – les électrodes enzymatiques, – les oxydes à haute température (sondes zircons), – les capteurs à conductivité de surface, – les piles à combustible... Le dispositif le plus simple est constitué par une cellule électrochimique. Elle comprend une membrane semi-perméable jouant un rôle de barrière de diffusion, un électrolyte et deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. L'électrolyte peut être liquide, gel ou solide. L'absorption du composé détectable provoque une réaction électrochimique, qui se traduit par une force électromotrice due au transfert de charge entre le composé détecté et la cellule de mesure [14].

- un autre descriptif :

Les équilibres électrochimiques réalisés à des interfaces électrode | électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution. Ces capteurs comprennent une électrode sélective d'une espèce et une électrode de référence de potentiel mesurée aux bornes du capteur, proportionnelle à l'activité de l'espace concernée, suit une relation analogue, dans sa forme, à celle de Nernst [15]. Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction : Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique comme dans (la figure I.3).

Le capteur potentiométrique et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétriques. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétriques commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [16].

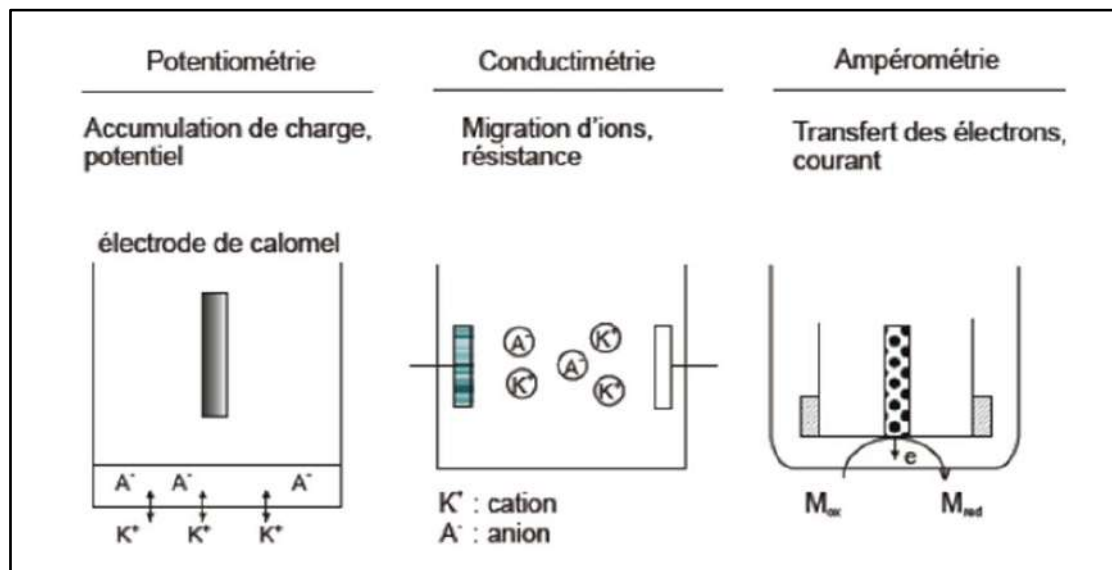


Figure I.3: Détection électrochimique

I.2.5- Les différents types de capteurs électrochimiques :

Les capteurs électrochimiques fournissent une mesure électrique directe ; néanmoins, une adaptation du signal aux dispositifs d'acquisition est parfois nécessaire (adaptation d'impédance ou d'amplitude, filtrage de bruit), le tout pouvant être réalisé avec une interface électronique relativement simple. Rappelons que tous les capteurs chimiques qui produisent un signal électrique ne sont pas basés sur des phénomènes électrochimiques : par exemple, la sensibilité des capteurs de gaz qui utilisent un

semi-conducteur (type « Figaro » [17]) est basée sur une catalyse hétérogène. La classification la plus courante est basée sur les différentes modalités électrochimiques de transduction. On distingue alors les types suivants :

***Capteurs potentiométrique :**

- Électrodes rédox
- Électrodes de référence
- Électrodes spécifiques

***Capteurs ampérométriques**

***Capteurs conductimétriques**

I.3- les biocapteurs :

I.3.1- Généralités :

La nécessité est la mère de l'invention Avec cette phrase, l'idée d'un biocapteur est née, en raison du désir de la nécessité d'une analyse en temps réel sans prétraitement de l'échantillon et sans traiter de produits dangereux. Les applications des biocapteurs sont très populaires. Ils s'intéressent au domaine médical du diagnostic, des analyses environnementales et de l'agroalimentaire. Le développement des biocapteurs a commencé dans les années 1960 avec l'introduction des premières électrodes enzymatiques. Elle s'est étendue dans les années 1980 par la commercialisation de biocapteurs pour la mesure du glucose et dans les années 1990 au domaine médical. Plus de 40 biocapteurs pour le diagnostic médical ont été commercialisés. Ces dernières années, le domaine des biocapteurs a connu un développement remarquable sous la pression de plusieurs facteurs dus à la forte demande et au besoin d'eux à moindre coût de consommation dans le domaine de l'analyse biomédicale ou environnementale. Son application permet également une production de masse à faible coût. Les progrès récents de la structure moléculaire et de la microélectronique, en particulier la micro-implosion et la technologie du film de LangmuirBlodgett, ont permis le développement d'une nouvelle classe de biocapteurs, avec des applications actuelles en médecine, en agriculture et en défense et protection de l'environnement [18/19].

I.3.2- Définition :

Un biocapteur est défini par l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) comme un dispositif intégré capable de fournir des informations spécifiques quantitatives ou semi quantitatives grâce à un élément de reconnaissance d'origine biologique en contact direct avec un élément de transduction [20].

Et le biocapteur, parfois un biodétecteur, est un dispositif analytique particulier constitué d'un élément sensible biologiquement actif (enzymes, cellules, anticorps...) et d'une partie électronique. Le principe de fonctionnement est simple : l'élément biologique interagit avec le substrat à analyser. Il est associé à un système de transduction (capteur) convertit la réponse biochimique en un signal électrique. Le capteur peut être associé à un bio senseur ou bio indicateur [21].

I.3.3- Structure de biocapteur :

Les biocapteurs sont basés sur le couplage spatial direct d'un système bioactif inactivé avec un transducteur de signal et un amplificateur électronique. Afin de détecter les substances à identifier, les biocapteurs utilisent des systèmes biologiques à différents niveaux d'intégration.

Ces systèmes biologiques peuvent, par. Sous forme d'anticorps, d'enzymes, d'organites ou de cultures cellulaires. Le système biologique inactivé du biocapteur réagit avec l'analyte. Cela conduit à des changements physico-chimiques, ces changements peuvent être effectués au moyen d'un transducteur, par exemple, des capteurs optoélectroniques, des électrodes d'ampèremètre et de potentiomètre ou des transistors à effet de champ spéciaux (transistor à effet de champ chimiquement sensible) peuvent être sélectionnés. Après la mesure, l'état initial du système doit être restauré. On sait que l'un des plus gros problèmes qui s'opposent au biocapteur est la corrosion du biocapteur par le revêtement des cellules (bio-corrosion). Il doit donc être développé [22].

I.3.4- principe de biocapteur :

La mesure d'un analyte à l'aide d'un biocapteur se décompose en trois étapes. Premièrement, le système biologique du biocapteur reconnaît l'analyte d'une certaine manière. Suite à cela, les changements physico-chimiques provoqués par les interactions de l'analyte avec le récepteur sont transformés en un signal électrique. Ce

signal est ensuite traité et amplifié. La conversion du signal et l'électronique peuvent être combinées [23].

De ce fait, ce dispositif d'analyse est le fruit d'une synergie entre un élément de reconnaissance biologique immobilisé (bioélément) et un capteur physique : le transducteur [24] [25] [26] (Figure I.4).

Les éléments de reconnaissance biologique peuvent provenir de diverses sources (anticorps, enzymes, ADN, cellules). Ces individus vont interagir avec leur environnement, résultant en un signal analogique unique (émission de photons, changement de pH, changement de masse, changement d'activité respiratoire, etc.). Le rôle du transducteur est de transformer le signal biologique en un signal numérique qui peut être analysé. Le type de signaux biologiques influencera directement le type de transducteur utilisé.

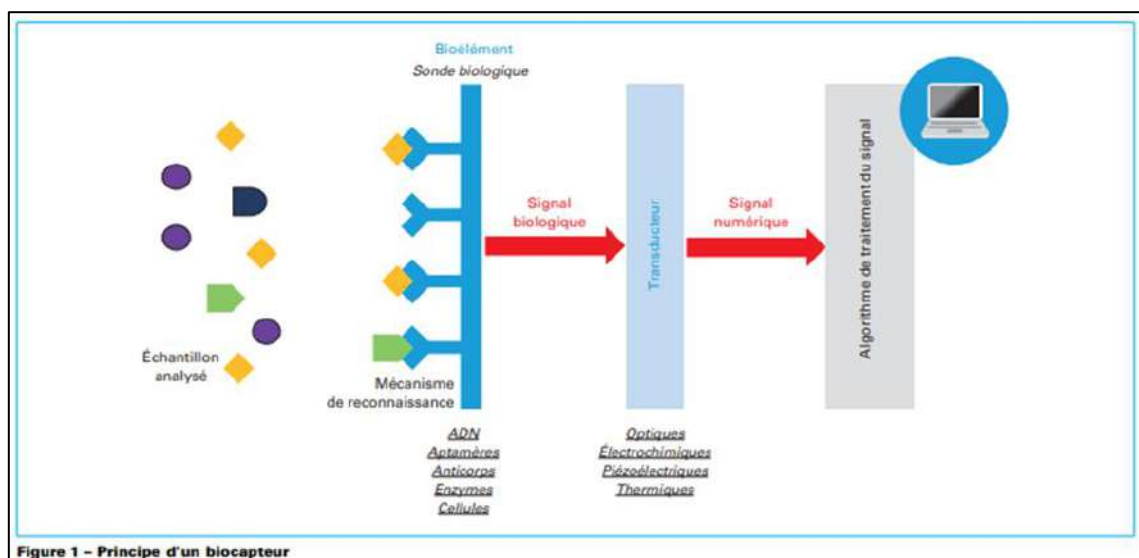


Figure I.4 : Principe d'un biocapteur

De plus, le fonctionnement d'un biocapteur est expliqué en détail (Figure I.5). Le biorécepteur, qui est un élément biologique sélectif (anticorps, enzymes, cellules, ADN, cellulosomes, tissus...), catalyse des réactions biochimiques ou interagit avec des structures complémentaires pour produire des modifications physiques ou chimiques mesurables par le transducteur [27], Ces signaux seront ensuite amplifiés et traités.

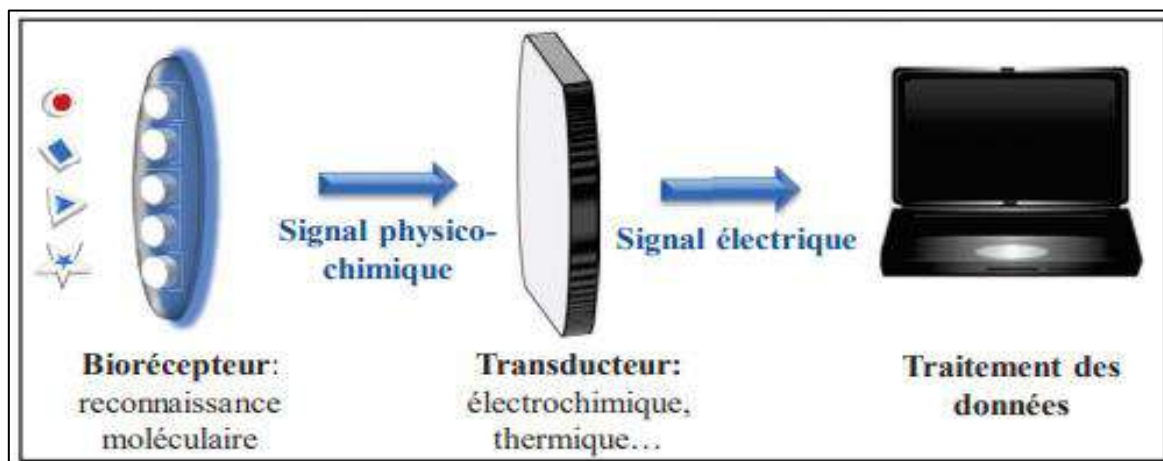


Figure I.5: Le trajet du signal émis par biocapteur

I.3.5-TYPE DE BIOCAPTEUR :

Il y a plusieurs types de biocapteur

I.3.5.1-biocapteur piézoélectrique :

-La fréquence vibratoire d'un quartz est inversement proportionnelle à la racine de sa masse. Un cristal de quartz recouvert d'enzymes, d'anticorps ou d'autres liants peut ainsi être utilisé comme microbalance. Un cas particulier particulièrement sensible (sensible) sont les capteurs d'ondes de surface (capteurs SAW, ondes acoustiques de surface). Ici, deux revêtements sont appliqués à un quartz piézoélectrique, qui servent d'émetteur ou de récepteur et émettent des ondes acoustiques de surface acoustiques après une stimulation électrique.

Les réactions immunitaires provoquent un changement de la surface par la liaison d'un antigène à un anticorps et donc un changement de la fréquence de résonance de l'onde [28].

-Le principe de ces biocapteurs repose sur le phénomène de prise de masse associé à la formation de complexes entre les bioéléments et les analytes cibles (Figure I.6) [29] [30] [BIO 7 110]. Les propriétés vibrationnelles des cristaux piézoélectriques sont utilisées dans l'évaluation de ces tenues de masse. En fait, la fréquence de vibration de cette forme de cristaux est directement proportionnelle à la masse de substance adsorbée à sa surface. De plus, le suivi de la fréquence vibratoire de ces microbalances permet de détecter les phénomènes recherchés.

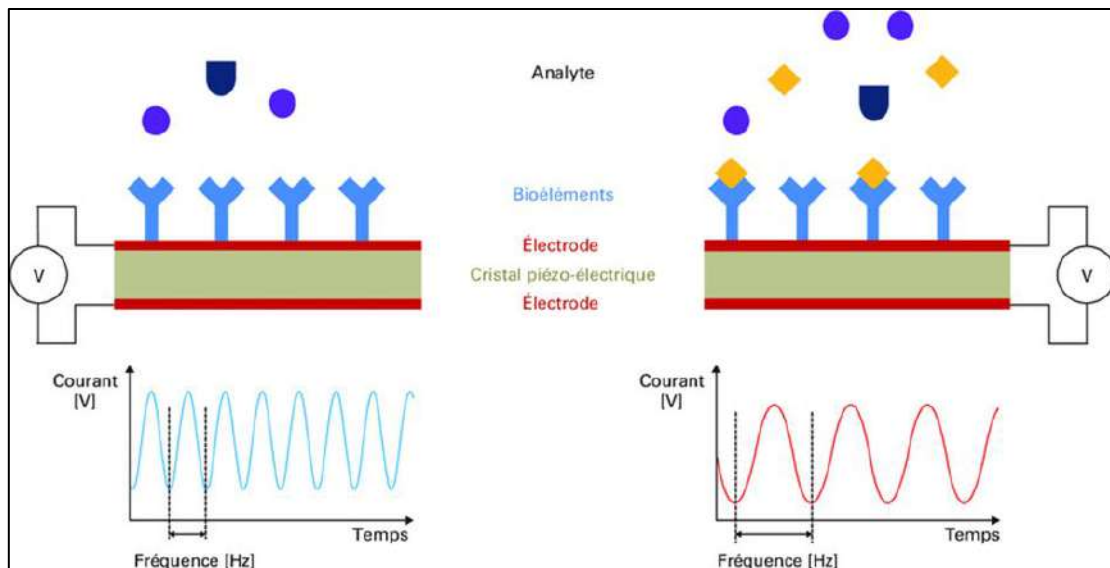


Figure I.6 : Principe de fonctionnement d'un biocapteur piézoélectrique

I.3.5.2-biocapteur optique :

Parmi l'ensemble des biocapteurs optiques recensés dans la littérature, on retrouve une multitude de stratégies combinant une ou plusieurs technologies de transduction afin de mettre en évidence le signal biologique émis par les bioéléments de reconnaissance. Néanmoins, on peut classer ces technologies selon trois familles : – le marquage (fluorescence, colorimétrique, bioluminescence) ; – la résonance plasmonique de surface (SPR) ; – la spectroscopie Raman [31].

Avec les biocapteurs optiques, on poursuit en pratique surtout la teneur en oxygène dans les liquides. Le principe de mesure est basé sur la teneur en fluorescence. Le dispositif de mesure utilisé est un guide d'onde optique, à la fin duquel un indicateur est appliqué. Les propriétés de luminescence ou d'absorption de cet indicateur dépendent de paramètres chimiques. Une autre méthode utilisable est basée sur l'évanescence, qui se produit dans la réflexion totale à la transition d'optiquement plus dense dans un milieu visuellement plus mince.

Dans ce cas, la lumière de fluorescence peut être couplée dans le guide d'onde optique par un analyte marqué par fluorescence et une déclaration sur la concentration peut être faite à ce sujet. Cette méthode est utilisée pour déterminer les antigènes par réaction avec un anticorps spécifique à la surface d'un guide de lumière.

La méthode peut être rendue plus sensible en appliquant un mince film métallique à la surface du guide de lumière. Dans ce cas, les fluctuations de densité des porteurs de charge libres se produisent dans le film métallique (plasmon). Dans un tel capteur selon le principe de la résonance plasmonique de surface, le film métallique est en outre revêtu de d'extranets auxquels des anticorps spécifiques de l'analyte peuvent être liés [32].

I.3.5.3-biocapteur électrochimiques CMOS :

Les biocapteurs électrochimiques sont la plus ancienne et la plus grande classe de capteurs chimiques, plusieurs types ayant été commercialisés [33]. C'est aussi la méthode la plus compatible avec les procédés CMOS [34]. En conséquence, plusieurs microsystèmes basés sur eux ont été proposés dans la littérature pour la détection des neurotransmetteurs. Les capteurs sont des dispositifs qui enregistrent un changement physique, chimique ou biologique et le convertissent en signal mesurable [35]. Les capteurs chimiques ou biocapteurs sont généralement composés d'une couche bio réceptrice (i.e. enzyme, anticorps, cellules, etc.) se liant spécifiquement à l'analyte d'un échantillon et qui est connectée à un transducteur. Dans le cas d'un biocapteur électrochimique, le transducteur détecte les changements causés par une réaction électrochimique entre l'espèce chimique et le capteur pour mesurer un paramètre physique et le transformer en signal électrique (i.e. courant, tension, fréquence, etc.).

La réaction électrochimique déclenchée génère typiquement un courant (ampère/voltamètre), une tension ou une charge mesurable (potentiomètre), ou d'autres propriétés de conduction du milieu entre les électrodes (conductimétrie). Les mesures ampérométriques/voltamétriques sont généralement réalisées avec un potentiostat intégré, comme indiqué précédemment. Les capteurs intégrés potentiométriques les plus couramment utilisés sont les transistors à effet de champ (Field Effect Transistor - FET), les transistors à effet de champ sensibles aux ions (Ion-Sensitive Field Effect Transistor - ISFET) et les transistors à effet de champ enzymatique (Enzyme Field Effect Transistor - ENFET). Enfin, les principaux transducteurs conductimétriques sont des capteurs capacitifs. Le signal électrique produit par ces transducteurs est envoyé à une unité de traitement afin de le reconvertir en paramètre physique. Une interface usager permet par la suite de visualiser le paramètre physique capté.

-Le (Figure I.7) illustre ces différentes étapes [36].

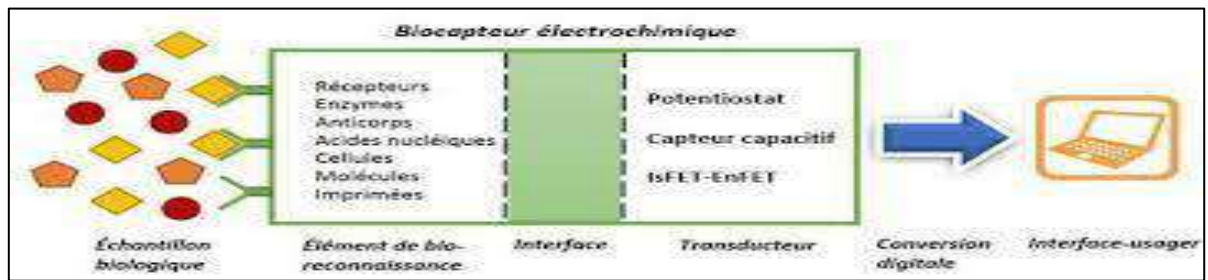


Figure I.7 : Composants généraux d'un biocapteur électrochimiques intégré typique

I.3.6-Classement biocapteurs :

- Nature du transducteur
- Nature de la membrane associée au transducteur électrochimique
- Nature de la mesure
- Méthode/transducteur
- Géométrie des capteurs

I.3.7-Transducteur :

L'information fournie par le transducteur, comme celle fournie par le barorécepteur, doit être spécifique et limitée à la reconnaissance biologique. Idéalement, le transducteur doit être choisi de manière à empêcher toute modification du complexe formé et à permettre une surveillance en temps réel. Il existe différents types de transducteurs. Les transducteurs de type optique, mécanique, thermique et électrochimique sont parmi les plus largement utilisés.

-Transduction électrochimique :

Détection électrochimique à transmission optique Son principe repose sur la détection de changements électrochimiques lors d'un événement de reconnaissance biologique [37]. Deux ou trois électrodes composent un système électrochimique : - une électrode de travail : stable et conductrice en métaux nobles comme l'or, le diamant ou le carbone. - une électrode de référence pour maintenir un potentiel de référence connu et stable - une électrode auxiliaire qui permet au courant de circuler dans tout le système plutôt qu'à travers l'électrode de référence. La transmission électrochimique présente un certain nombre d'avantages, notamment la sensibilité, la simplicité, le faible coût et éventuellement la miniaturisation et l'intégration dans des

dispositifs automatisés. Les biocapteurs électrochimiques ont prouvé leur efficacité et font actuellement l'objet de nombreuses études [38].

I.4- Oxyde de graphène réduit (RGO) :

I.4.1- Généralité sur le graphène :

Le graphène a évolué pour devenir un matériau important. Les matériaux apparents au graphène, tels que l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit, ont été largement étudiés au cours des 15 dernières années et s'avèrent très prometteurs pour des applications en optoélectronique, production et stockage d'énergie, détection (bio)chimique, génie civil et aéronautique, eau purification, biomédecine et autres domaines.

À cet égard, les chercheurs et les chimistes ont commencé à utiliser le graphène en raison de l'impact de ses fonctions chimiques ainsi que des processus de dépôt et d'intégration dans les dispositifs et les revêtements de surface [39].

Pour que le graphène soit fabriqué à partir de graphite à travers un certain nombre d'étapes.



Figure I.8 : Structure physique du graphène

I.4.2- Définitions :

I.4.2.1- Graphène :

Le graphène est un matériau cristallin bidimensionnel qui est un allotrope de carbone avec du graphite comme constituant. Le graphite est un solide noir mat [40].

I.4.2.2- L'oxyde de graphène (GO) :

L'oxyde de graphite, également connu sous le nom d'oxyde de graphite ou d'acide de graphite, est un composé inorganique contenant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène dans des rapports atomiques variables. Il est fabriqué en traitant le graphite avec des oxydants extrêmement puissants. Le produit le plus oxydé est le solide jaune, qui a un rapport C:O compris entre 2 et 9, préservant la structure graphite mais avec des interstices beaucoup plus grands et irréguliers [41].

Par analogie avec le graphène, la forme monocouche du graphite [42], le composé solide se disperse dans des solutions aqueuses, formant des couches monomoléculaires appelées oxyde de graphène. L'oxyde de graphène a récemment suscité un intérêt considérable en tant qu'intermédiaire potentiel dans la production de graphène. Cependant, étant donné que le graphène produit par cette méthode présente de nombreux défauts chimiques et structurels, cet objectif reste difficile à atteindre.

I.4.2.3- L'oxyde de graphène réduit (RGO) :

La réduction de l'oxyde de graphène est la réduction des plaques d'oxyde de graphène en une seule molécule [43].

Et en d'autres termes L'oxyde réduit de graphène est une variante réduite des feuilles d'oxyde de graphène monomoléculaire. Il n'y a pas de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène car ces groupes ont été réduits par divers procédés de traitement. De plus, ce processus de réduction est assez crucial car il a un impact significatif sur le produit final que nous obtiendrons. Parce que la méthode détermine à quel point la qualité de la forme réduite est proche de la qualité parfaite du graphène [44].

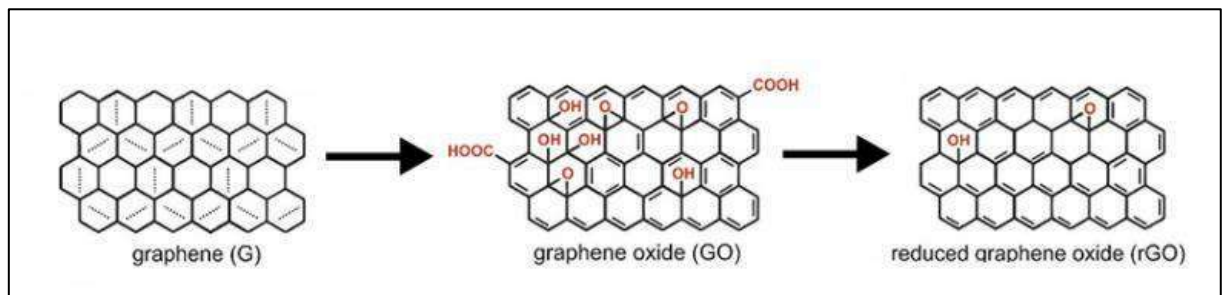


Figure I.9 : Structure chimique Passer de graphène à oxyde de graphène réduit

I.4.3- la différence entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit :

L'oxyde de graphène est un oxyde monomoléculaire de feuillets de graphite, alors que l'oxyde de graphène réduit est une forme réduite d'oxyde monomoléculaire de feuillets de graphite. En conséquence, nous pouvons comprendre la base de la différence entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène avec de l'oxygène réduit. Nous pouvons utiliser l'oxyde de graphène pour fabriquer du graphène à petite échelle et à faible coût, mais nous pouvons également utiliser une forme réduite d'oxyde de graphène pour fabriquer du graphène à grande échelle.

Une autre différence entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit est que l'oxyde de graphène est hautement dispersible dans l'eau et d'autres solvants, alors que l'oxyde de graphène est moins dispersible; il est dispersible à de faibles concentrations. De plus, la principale différence entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit est que l'oxyde de graphène a des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, alors que l'oxyde de graphène ne contient pas de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. Cela est principalement dû au fait que nous produisons la version réduite via des réactions de réduction d'oxyde de graphène [45].

I.4.4- Les propriétés de l'oxyde de graphène :

- Sa grande surface
- Sa polyvalence chimique
- Des propriétés électriques, optiques et thermiques
- Le graphène est très fort mais se brise soudainement. Cependant, l'oxyde de graphène se déformera (déformation inélastique) avant de finalement se casser [46].

I.4.5- Les propriétés électroniques du graphène :

Cet article passe en revue les caractéristiques théoriques du graphène, un allotrope de carbone à atome mince et à excitations électroniques bidimensionnelles de type Dirac. Les électrons de Dirac peuvent être contrôlés en utilisant des champs électriques et magnétiques externes, ainsi qu'en modifiant la géométrie et/ou la topologie de l'échantillon. Les électrons de Dirac se comportent de manière inhabituelle dans les effets quantiques tunnel, de confinement et à effet Hall. Les

propriétés électroniques des embilements de graphène sont discutées, et elles varient en fonction de l'ordre d'embillement et du nombre de couches. Les propriétés physiques des nanorubans sont affectées par l'état de la planche de graphène (surface), qui est déterminée par la terminaison de la planche (zigzag ou fauteuil). Différents types de désordre provoquent une modification de l'équation de Dirac, ce qui entraîne des propriétés spectroscopiques et de transport. Les effets des interactions électron-électron et électron-phonon dans le graphène monocouche et multicouche sont également discutés [47].

I.4.6- la méthode de hummer :

La méthode Hummers [48] a été développée en 1958 comme une méthode plus fiable, plus rapide et plus efficace de production d'oxyde de graphite. Avant la mise en œuvre de la méthode, la fabrication de l'oxyde de graphite était lente et risquée en raison de l'utilisation d'acides sulfurique et nitrique concentrés. L'ajout de chlorate de potassium a été introduit par la méthode de Staudenmeier-Hoffman-Hamdi [49]. Cependant, cette méthode comportait plus de risques et produisait un gramme d'oxyde de graphite pour dix grammes de chlorate de potassium. [50].

Après avoir remarqué les risques que les méthodes ci-dessus représentaient pour les travailleurs de la National Lead Company, William S. Hummers et Richard E. Offeman ont développé leur méthode comme une alternative à celles-ci. Leur approche était similaire en ce sens qu'elle nécessitait l'ajout de graphite à une solution acide concentrée. Cependant, ils l'ont simplifié en utilisant du graphite, de l'acide sulfurique concentré, du nitrate de sodium et du permanganate de potassium. Ils n'ont plus à utiliser des températures supérieures à 98°C et ont évité la majorité des risques liés à la méthode Staudenmeier – Hoffman – Hamdi.

-Futurs d'utilisation :

Outre le graphène, la méthode Hummers a attiré l'attention des photocatalyseurs [51]. Après avoir découvert que l'oxyde de graphite réagit avec une large gamme de longueurs d'onde de la lumière solaire, les chercheurs ont cherché des moyens de l'utiliser pour accélérer la décomposition de l'eau et de la matière organique. Dans ces expériences, la méthode la plus courante pour produire de l'oxyde de graphite était la méthode Hummers.

Chapitre II : Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

II.1- le synthèse des produits :

Notre travail est réalisé au PTAPC CRAPC (centre de recherche scientifique et technique on analyse physique) Ouargla.

II.1.1-Matériels de laboratoire et produits et appareillages utilisés :

-Appareillages et équipements :

- Rota vapeur
- Centrifugeuse
- Balane analytique précision
- Bain d'huile laboratoire
- Bain d'glass laboratoire
- Sèche-linge (étuve de pression)
- Tamis

-Verreries :

- Bécher 500ml
- Spatule de laboratoire
- Pipettes
- Erlenmeyer
- Bécher 2000ml
- Burette
- Papier pH
- Mortier

-Les produits :

- Poudre de graphite
- KMnO_4
- H_2SO_4
- H_3PO_4
- Huile
- HCL
- L'eau distillée
- Ethanol
- Ether d'éthylque

- Monohydrate d'hydrazine

II.1.2-Préparation :

II.1.2.1-Synthèse du GO et RGO :

Dans cette partie on a fait une L'oxyde de graphène réduit (RGO) a été synthétisé en suivant une méthode de Hummer modifiée :





Figure II.4 : Centrifuger

Le GO formé a été précipité par centrifugation dans la centrifugeuse à 35 000 tr / min pendant 10 minutes, puis lavé 3 fois avec HCL 5% puis avec une quantité abondante d'eau distillée et une centrifugation Jusqu'à ce qu'il devienne PH=7



Figure II.7 : Mortier manuel

Après séchage, on récupère les feuilles de GO, puis on broie les feuilles à l'aide d'un mortier

Le matériau finalement obtenu a été lavé avec une quantité abondante d'éthanol et d'éther diéthylique (trois fois) et séché à 60 ° C pendant 12 heures.



Figure II.5 : avant séchage

A la fin L'oxyde de graphène réduit a été synthétisé par le traitement de l'oxyde de graphène réduit (GO) avec du monohydrate d'hydrazine.

Par On a préparé une solution aqueuse de GO (3 mg mL⁻¹), on a ajouté de l'hydrazine à 1 μL de solution d'hydrazine et on a maintient l'agitation à 80 ° C pendant 12 h dans un bain d'huile. Le RGO formé a été séparé par filtration et lavé avec une quantité d'eau pour éliminer l'hydrazine n'ayant pas réagi et séché à 60 ° C pendant une 12h.



Figure II.6 : Après séchage

II.1.2.2- synthèse du ligand :

Le nouveau ligand cristal (3E,3'E) -3,3'-(((pipérazine-1,4-diyl bis (ethane-2,1-diyl)) bis (azanediy)) bis (ethan1-yl-1 -ylidène)) bis (6-méthyl-2H-pyran-2,4(3H) -dione) a été synthétisé en ajoutant 1,72 ml de 2,2'-(pipérazine-1,4-diyl) bis (éthan-1- amine) (10 mmol) à 10 mmol (1,68 g) d'acide déhydroacétique dissous dans 20 mL d'éthanol absolu. Le mélange a été agité pendant 24h. Un précipité blanc s'est formé qui a été recueilli par filtration et lavé avec de l'éthanol.

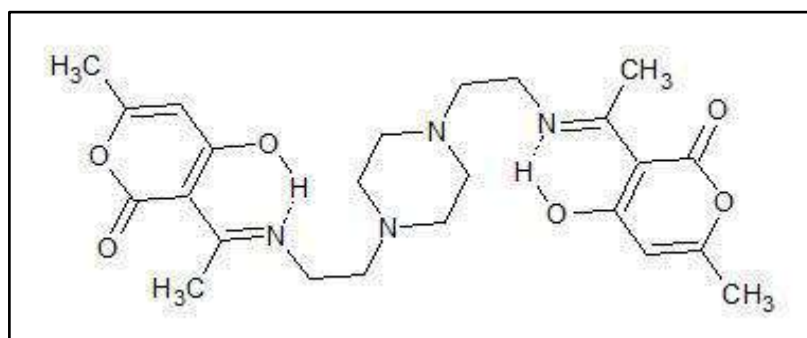


Figure II.8 : Structure chimique du ligand

II.1.2.3- synthèse du complexe ligand de cuivre :

Le complexe de cuivre et de manganèse sont obtenus en mélangeant 1 mmol de sel métalliques ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dissoutes séparément dans 10ml d'éthanol avec une solution de ligand de masse molaire 472.58g / mole contient 1 mmol de la poudre dissoutes dans 10 ml de chloroforme chaud. Le mélange est maintenu sous agitation et sous reflux pendant 24 heures. Au début de la réaction, quelques gouttes de NaOH (0,1M) ont été ajoutées. A la fin de réaction, un précipité bleu pour le complexe de cuivre et marron pour le complexe de manganèse sont récupérés, filtrés et enfin séchés dans l'étuve à 50 °C.v .

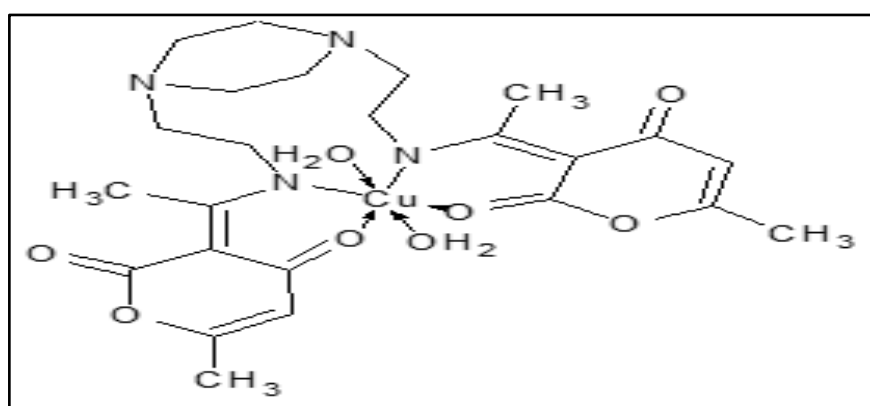


Figure II.9 : Structure chimique du complexe ligand de cuivre

II.2-La détection des polluant :

II.2.1- La cellule électrochimique :

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N contrôlé par un ordinateur qui enregistre les données à l'aide du logiciel NOVA 1.11, permettant d'exploiter les résultats de l'étude. La cellule et les électrodes sont directement connectées à l'appareil. La cellule électrochimique est en verre avec une ouverture sur un côté (pour l'électrode de travail) et un couvercle en verre avec deux orifices pour le passage des électrodes (auxiliaire et de référence). Cette cellule de 200 ml contient l'électrolyte dans lequel sont insérées les trois électrodes : électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence, comme indiqué sur le schéma Figure II.10.

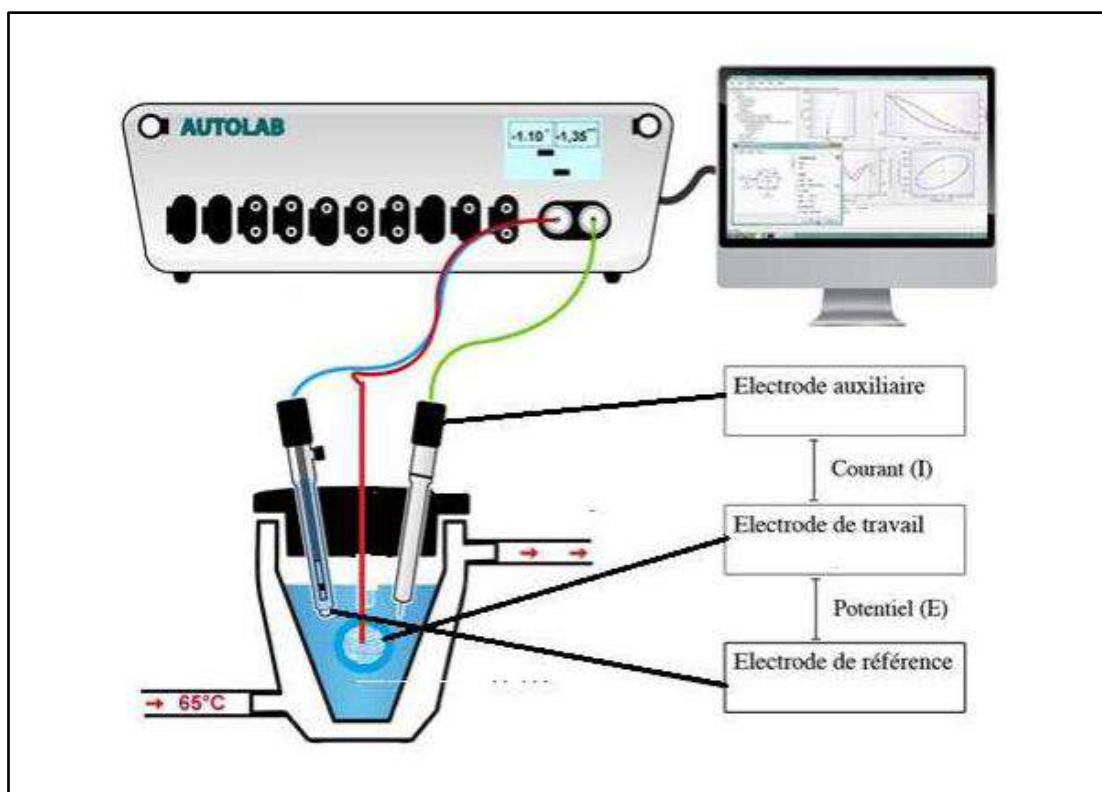


Figure II.10 : Schéma de principe d'une cellule électrochimique simple

II.2.2-préparation les solutions :

II.2.2.1-Matériels de laboratoire et produits et appareillages utilisés :

-Appareillages et équipements :

- Bain à sonde ultrason

- Balane analytique précision
- Cellule électrochimique
- Tamisage
- Sèche-linge (étuve de pression)
- Voltalab

-Verreries :

- Spatule de laboratoire
- Pipettes
- Burette
- Mortier
- Tube à essai

-Les produits :

- RGO
- Complexe ligand de cuivre
- Ligand
- L'eau distillée
- L'eau ultra pure
- Potassium nitrate

II.2.2.2- préparation des solutions colloïdales :

Pour la synthèse de complexe ligand cuivre et RGO, on a préparé trois échantillons. Chaque composé est placé dans tube à essai. L'échantillon (1) est préparé en versant 10mg d l'oxyde de graphène réduit (RGO) et 5 ml d'eau distillé, L'échantillon (2) est préparé en versant 10mg d l'oxyde de graphène réduit (RGO) 3mg de ligand et 5 ml d'eau distillé, L'échantillon (3) est préparé en versant 10mg d l'oxyde de graphène réduit (RGO) 3mg de complexe ligand de cuivre et 5 ml d'eau distillé, Pour avoir une solution homogène, chaque échantillon est maintenu sous traitement ultrasons avec température de eau distiller $<30^{\circ}$ pendant 2 heures (Figure II.11).

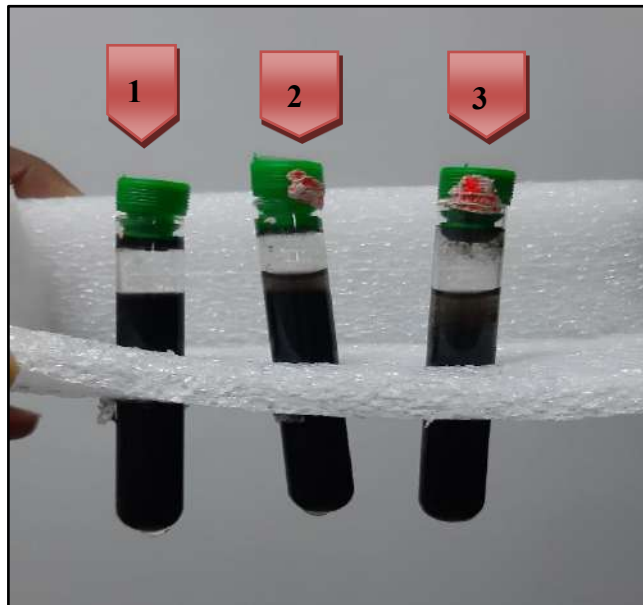


Figure II.11: solutions colloïdales

- Après la formation de la solution colloïdale dans les trois tubes nous prélevons un échantillon de chacun tube à l'aide de micropipette et le plaçons dans une papier d'or. Ensuite, les trois pièces sont placées à l'intérieur étuve jusqu'à ce qu'elles sèchent et qu'une couche compacte soit formé sur la papier d'or, toutes ces étapes sont illustrées dans la figure suivante (II.12) :



Figure II.12: Étapes de séchage de la solution colloïdal sur papier d'or

-Ultrason :

L'échographie est un outil puissant utilisé en biologie, en chimie moléculaire et en biochimie, ainsi que dans le développement de produits pharmaceutiques. Les biosciences utilisent des homogénéisateurs à ultrasons pour lyser les cellules et extraire les protéines et autres matériaux intracellulaires, tandis que l'industrie pharmaceutique utilise la technologie des ultrasons pour synthétiser des molécules pharmacologiquement actives, fabriquer des vaccins et les formuler dans des systèmes d'administration de médicaments à l'échelle nanométrique. Les ultrasons sont utilisés dans une variété d'applications dans la recherche, la biologie et la fabrication pharmaceutique [52].



Figure II.13 : ultrasons

II.2.2.3- préparation solution du KMNO^3 :

Pour préparation cette solution on a ajout 10.1g de KMNO^3 dans 100ml d'eau dans agitateur.

II.2.3-Mesures électrochimiques :

La figure suivante montre le dispositif expérimental utilisé pour faire les mesures Electrochimiques (Figure II.14). Il se compose de trois parties :

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

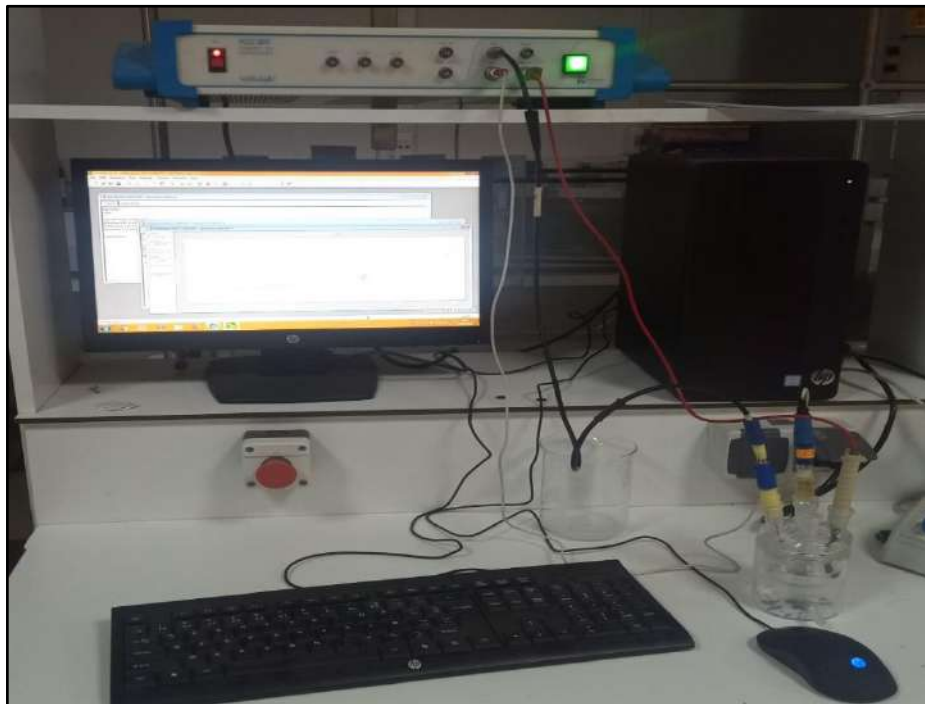


Figure II.14 : Dispositif expérimental pour les mesures voltampérométriques

Les mesures électrochimiques sont effectuées en utilisant un appareil potentiostat autolab lié à une cellule électrochimique de trois électrodes. L'électrode de référence (Ag/AgCl) et une électrode de travail à base d'Or et une électrode de platine comme auxiliaire (Figure II.15).

- Des mesures électrochimiques sont réalisées sur feuille d'or ternaire dans une cellule à trois électrodes contenant une solution.... (Fig. 6-2) où l'on modifie la concentration de la solution

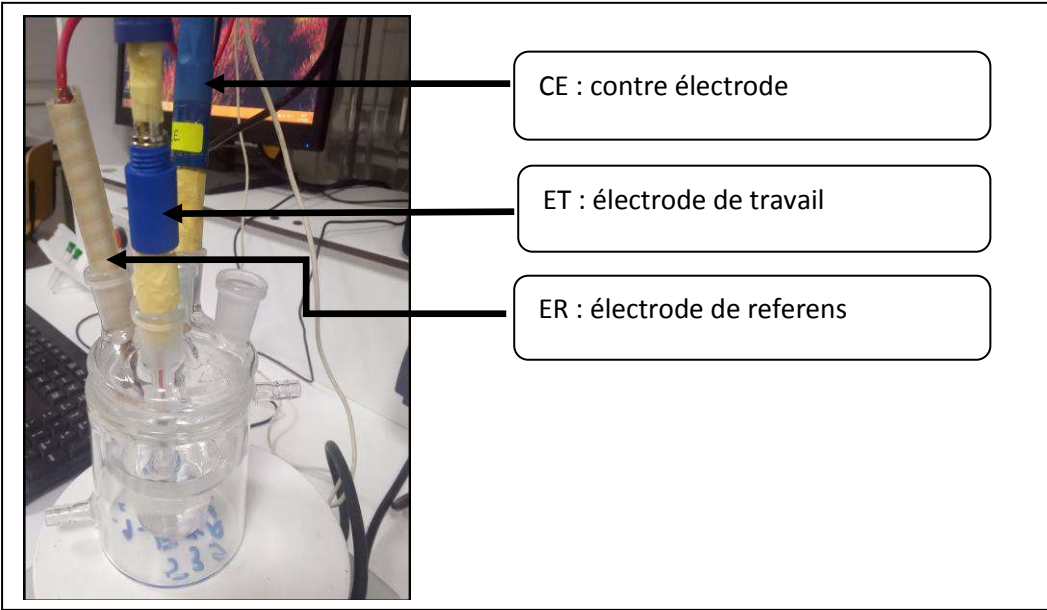


Figure II.15: Les mesures électrochimiques

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1- Analyse par IR de la structure du l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit :

La figure représente les résultats de la spectroscopie infrarouge

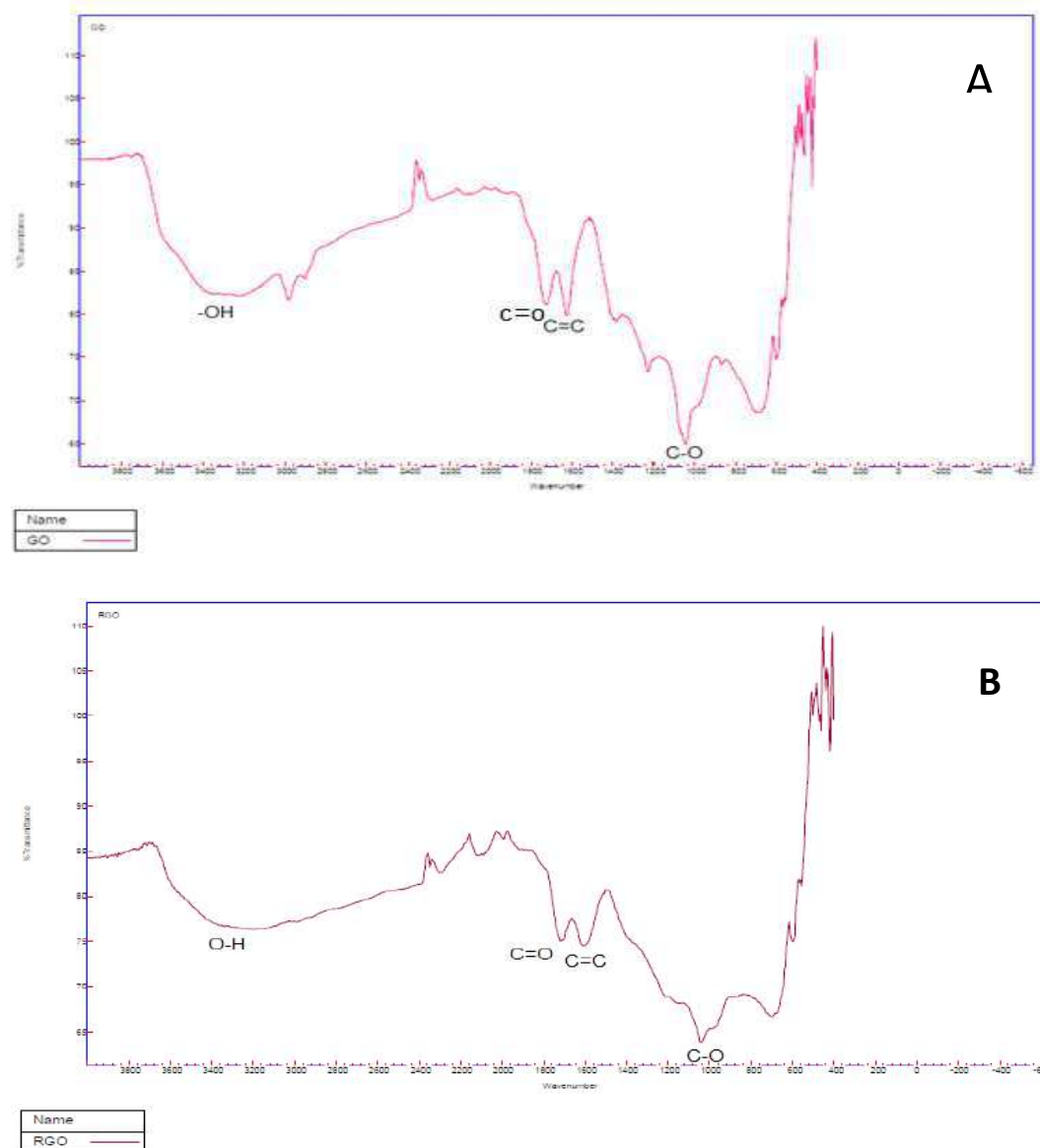


Figure III.1 : Analyse par spectrométrie IR de la structure GO et RGO

Après avoir analysé les résultats obtenus pour les deux échantillons de GO et de RGO comme indiqué dans les deux graphiques (Figure) de la figure, nous remarquons la diminution de l'oxygène présent dans les groupes hydroxyle et époxyde après la réaction de réduction de GO.

III.2- métalliseur :

C'est un dispositif qui recouvre l'échantillon d'une couche métallique qui peut faire de l'échantillon une électrode conductrice

Et dans cette expérience nous avons recouvert nos échantillons d'une couche très fine de palladium et or

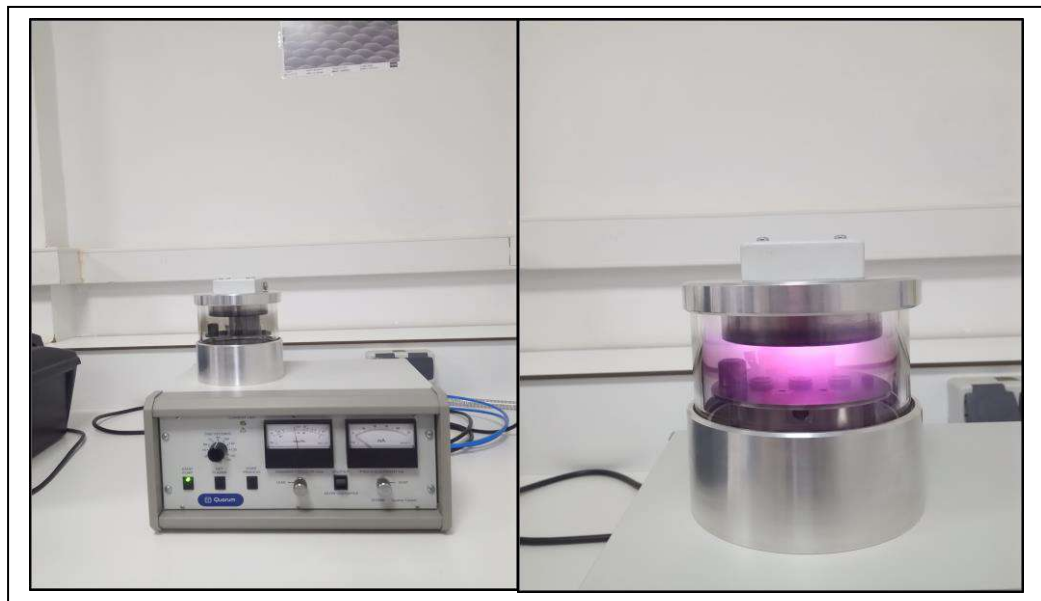


Figure III.2 : un métalliseur

III.3- Caractérisation physico-chimique des produits synthétisés :

Après avoir recouvert les échantillons d'une couche de palladium et d'or, nous les avons étudiés en les analysant par microscope électronique à balayage (MEB).

Dance Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...



Figure III.3 : Appareil microscope électronique à balayage (MEB)

III.3.1-Analyse par MEB de la structure du l'oxyde de graphène réduit :

La Fig.III.3 représente la morphologie de l'oxyde de graphène réduit aussi, l'oxyde de graphène réduit (rGo) possède une forme des feuilles distribuées de structure non ordonnée comme indiquée dans la figure.III.3. c. En plus de sa structure poreuse,

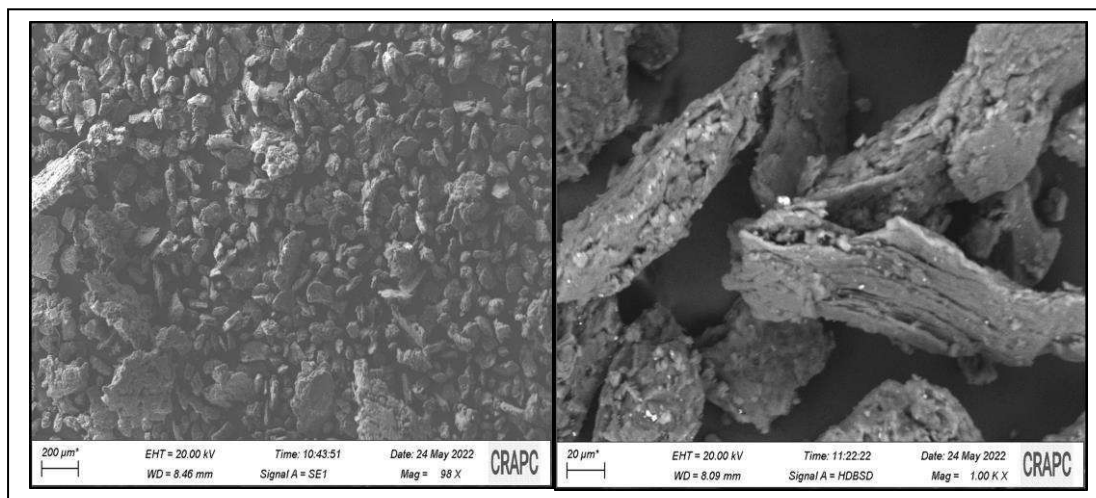


Figure III.4 : Analyse par microscope électronique à balayage d'oxyde de graphèn réduit

III.3.2-Analyse par MEB de la morphologique de la structure de mélange (complexe/RGO) :

La Figure (III.A) représenté la morphologie de mélange l'oxyde de graphène réduit avec le complexe ligand de cuivre (RGO/complexe de cuivre). En effet, l'analyse par microscope électronique à balayage montre une structure tridimensionnelle riche en RGO et Avec l'apparition de particules complexe ligand de cuivre dans le mélange et la clarté de la forme métallique (fig. III.B) Et la figure (III.C) un grossissement d'une zone montrant l'agglutination des éléments du mélange.

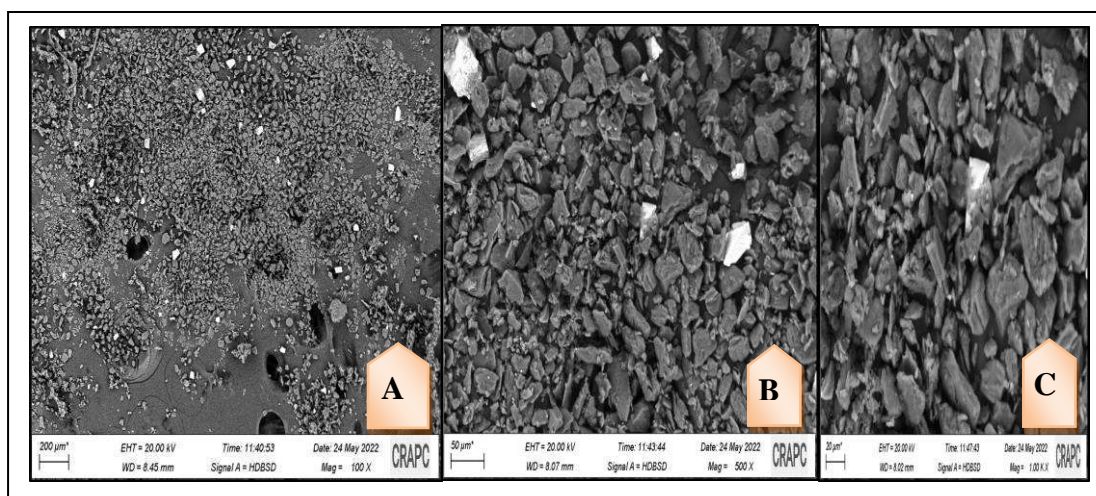


Figure III.5 : Analyse par microscope électronique à balayage de mélange (RGO/complexe de cuivre)

III.3.3- Analyse par MEB de la morphologique de la structure de complexe ligand de cuivre :

Une analyse par microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur complexe ligand de cuivre afin de vérifier leur morphologie. Les résultats obtenus sont exposés dans la figure.III.1 qui montre la distribution homogène des particules de cuivre. La figure (III.1.A) représente les images de microscope électronique à balayage (MEB) de la structure organométallique (complexe de cuivre). On peut clairement voir que la morphologie du (complexe de cuivre) est d'une structure tridimensionnelle sous forme de grappes poreuses ce qui montre l'avantage de l'utilisation de métal durant la synthèse. Donc le nanocomposite possède une structure qui facilite la diffusion de l'espèce électro-active. La figure (III.1.B) montre la forme tridimensionnelle de la structure organométallique à base cuivre (Cu) ce qui crée plus de sites actifs pour une application électrochimique, en plus, cette plateforme dispersée de manière très homogène sur la surface de l'électrode possède des pores ce qui facilite le transfert de matière des espèces électro actifs figure (III.1.C)

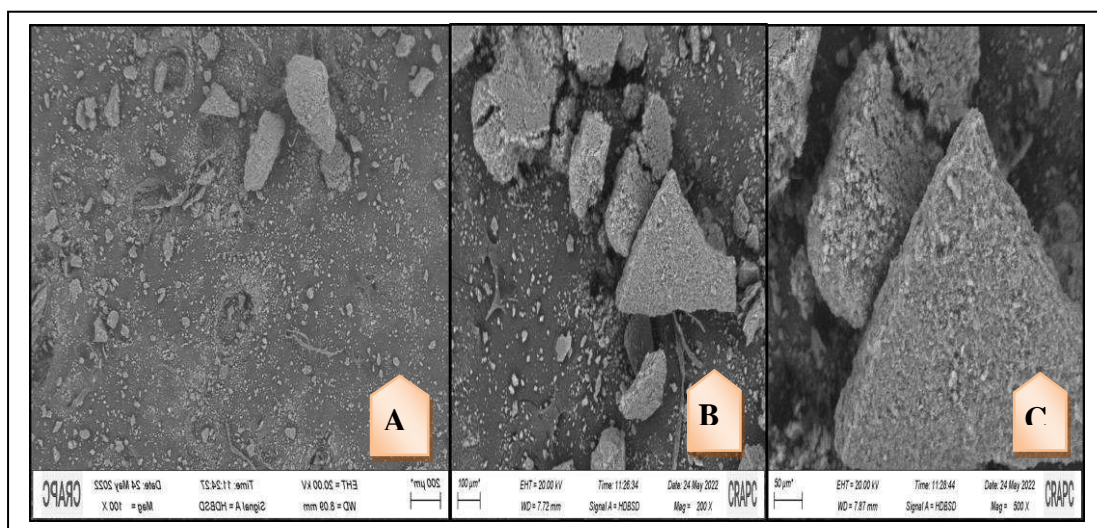


Figure III.6 : Analyse par microscope électronique à balayage de complexe ligand de cuivre

III.4-analyse chimique par EDX :

III.4.1- analyse chimique par EDX du RGO :

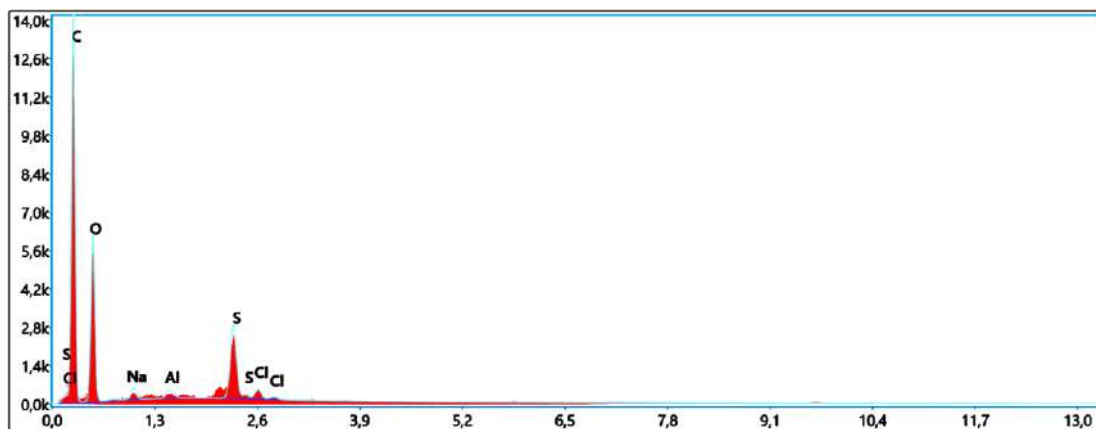


Figure III.7 : Courbe analyse chimique EDX du RGO

L'EDX nous montre l'existence du carbone de d'oxygène l'autre élément sont la composition de la matière organique non calciné.

III.4.2- analyse chimique EDX du complexe ligand de cuivre :

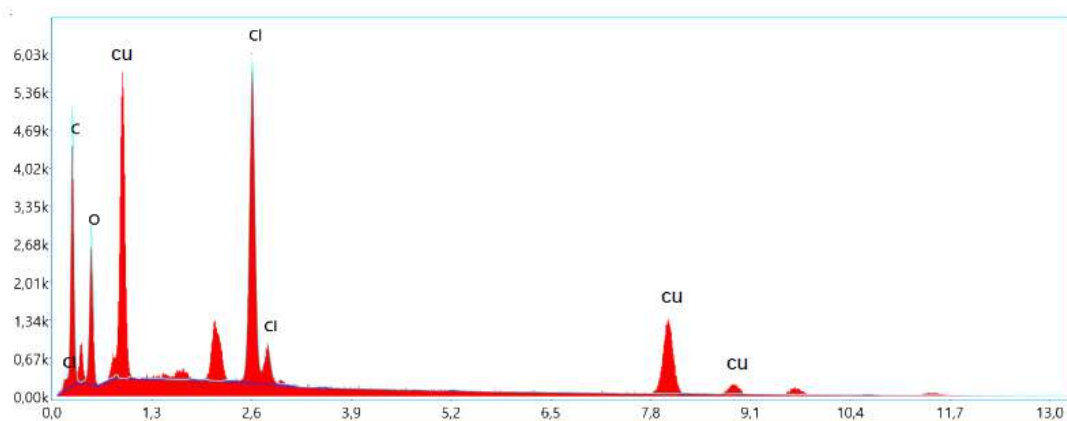


Figure III.8 : Courbe analyse chimique EDX du complexe ligand de cuivre

L'EDX nous montre l'existence du carbone et tout les éléments qui constituent le ligand ainsi le cuivre avec lequel on a complexé le ligand.

III.4.3- analyse chimique EDX du mélange (RGO + complexe) :

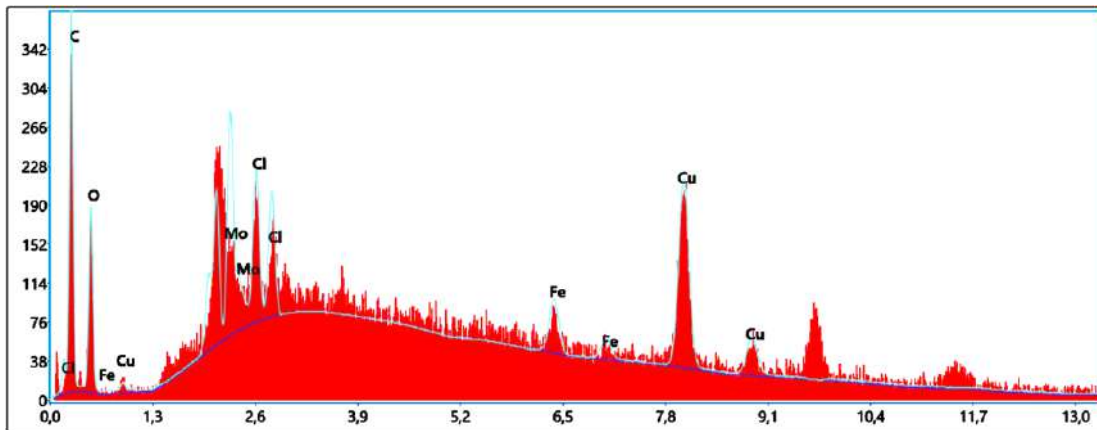


Figure III.9 : Courbe analyse chimique EDX du mélange (RGO + complexe)

L'EDX nous montre l'existence des composants des qui constituent les deux à la fois à savoir le complexe et le RGO.

III.5-Etude electrochimique :

III.5.1-Dosage des nitrates par square wave :

III.5.1.1-étude de dosage par électrode du RGO :

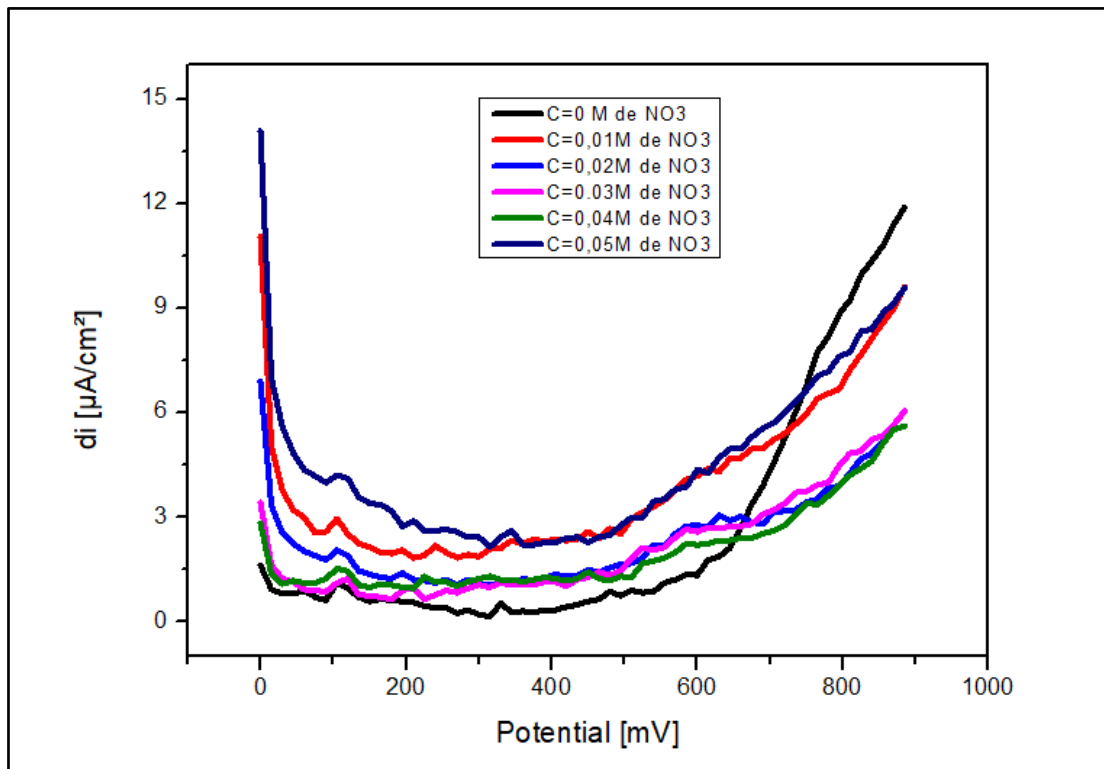


Figure III.10 : courbes de square wv d'oxydation du NO_3^- tracée sur une électrode à base de RGO dans des solutions tampons PH=7 et de différentes concentrations 0.01 ;0.02 ;0.03 ;0.04 ;0.05 M

D'après les courbes square wv présentées on observe qu'il n'y a pas de pic d'oxydation malgré l'augmentation de la concentration du NO_3^- , donc il n'y a pas d'oxydation du NO_3^- présent dans notre solution et cela dû à l'inertie électrochimique du RGO il a uniquement un courant capacitif,

III.5.1.2- étude de dosage par électrode du RGO + ligand :

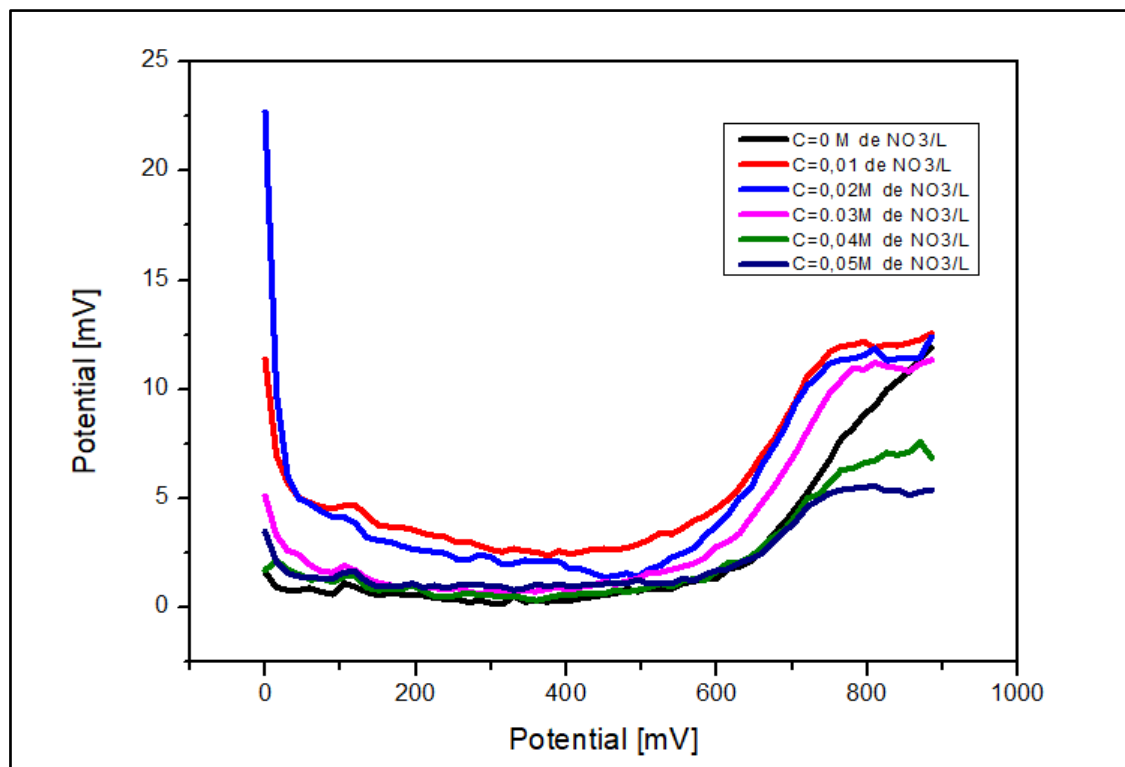


Figure III.11 : courbes de square wv d'oxydation du NO_3^- tracée sur une électrode à base de RGO+COM dans des solutions tampons PH=7 et de différentes concentrations **0.01 ;0.02 ;0.03 ;0.04 ;0.05 M**

D'après les courbes square wv présentées nous avons remarqué la présence d'un pic d'oxydation à environ 750mV, on observe aussi que l'augmentation de l'intensité de courant d'oxydation ne suit pas celle de la concentration, dans ce cas-là l'électrode ne peut être un capteur électrochimique pour le NO_3^- .

III.5.1.3- étude de dosage par électrode du RGO + complexe :

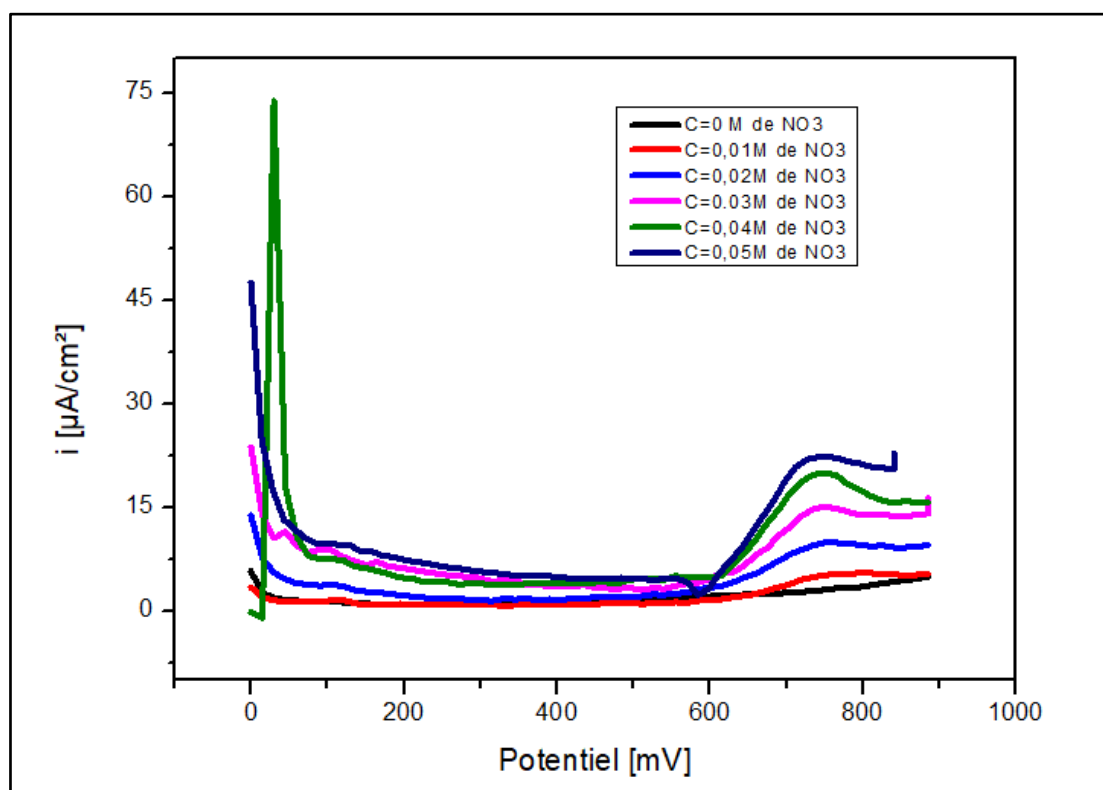


Figure III.12 : courbes de square wv d'oxydation du NO_3^- tracée sur une électrode à base de RGO+COM dans des solutions tampons PH=7 et de différentes concentrations 0.01 ;0.02 ;0.03 ;0.04 ;0.05 M

D'après les courbes square wv présentées nous avons remarqué la présence d'un pic d'oxydation à environ 750mV, on observe aussi que l'intensité de courant augmente en fonction de la concentration. Donc les NO_3^- présent dans notre solution a subit une oxydation.

On déduit donc qu'avec une électrode à base de RGO+COMPLEXE a oxydée le NO_3^- .

III.5.2-Courbe d'étalonnage :

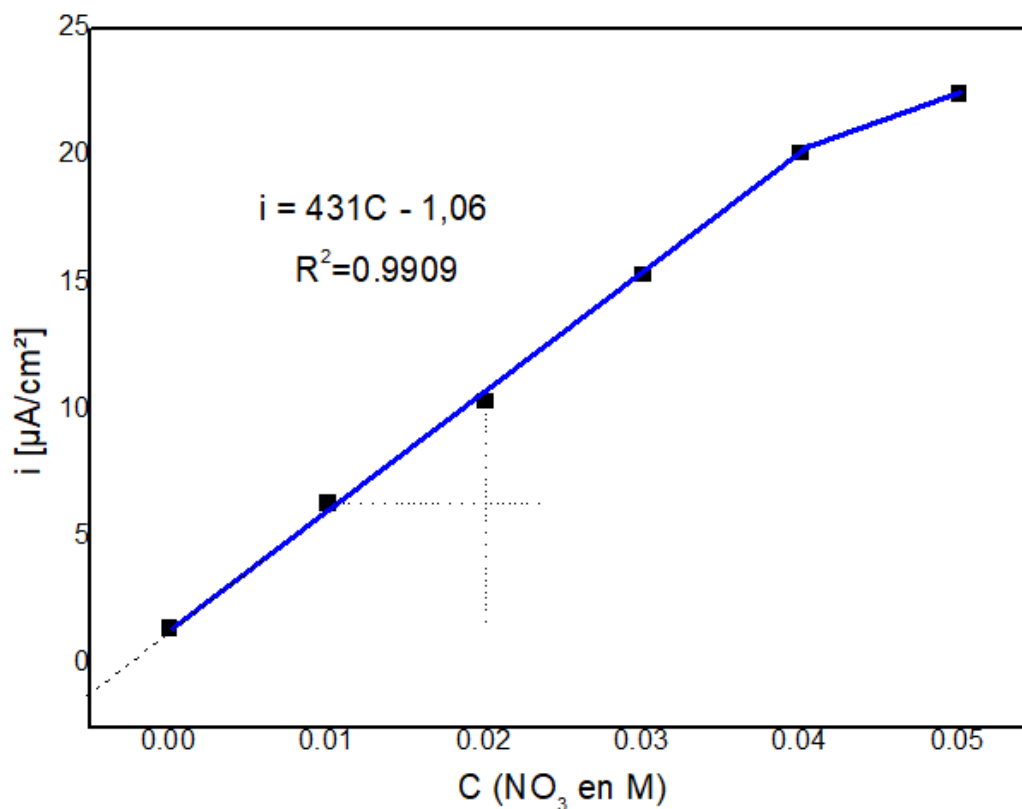


Figure III.13 : Variation de l'intensité du courant en fonction de la concentration du NO_3^- (électrode à base de RGO+ COMPLEXE, PH=7)

Dans la courbe d'étalonnage on remarque qu'il y a une partie linéaire entre les deux concentration 0.01 et 0.04 M dans cette intervalle on peut détecter et quantifier le NO_3^- au-delà de la concentration la courbe perd sa linéarité à cause de la saturation de la surface du capteur dans ce cas on peut détecter mais on ne peut pas quantifier.

CONCLUSION GENERAL

Ce travail permet de comprendre l'aspect pratique au domaine de la synthèse des composites, notamment, à la préparation des composés organométallique. Aussi, la méthode de la préparation de l'oxyde de graphène est brièvement décrite avec la stratégie de sa réduction qui a été appliquée en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur. Le dernier se montre efficace à la réduction de l'oxyde de graphène synthétisé .

Le premier objectif de ce mémoire de fin d'étude est de développer un nouveau capteur pour la détection du NO_3^- à travers la synthèse d'une nouvelle plateforme organométallique à base de complexe de cuivre combinée avec l'oxyde de graphène réduit (rGo). Le capteur résultant est très performant en termes de sensibilité et la couche sensible à base de (complexe de cuivre /rGo) montre une activité électrocatalytique élevée . En plus, la structure du composé préparé est d'une forme tridimensionnelle distribué 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 (complexe de cuivre/rGo), l'évaluation de la performance analytique du capteur montre que le capteur offre une Domaine de linéarité entre 0.01 et 0.04M, Les résultats obtenus ont montré que le composite (complexe de cuivre /rGo) préparé dans ce travail peut être utilisé comme une plateforme sensible à la détection de NO_3^- dans les effluents liquides

References bibliographies

- [1] Article, Enzymes for chemical synthesis. M. Kathryn, Koeller, Wong CH., Nature 409 (2001) page 232.
- [2] Article, Biosensors and Bioelectronics. R. Koncki, G. J. Mohr, O. S. Wolfbeis., Biosensors and Bioelectronics 10 (1995) page 653.
- [3] PDF, Enzymologie Appliquée. Ben ammar leyla (2019-2020) page 2.
- [4] Wikipédia, Capteurs : principes et utilisations F. Baudoin, M. Lavabre, Éd. Casteilla, (2007).
- [5] Aquaportail, Définition CAPTEUR publiée le (16/01/2011 (mise à jour le 18/09/2013)).
- [6] BALLUFF, <https://www.balluff.com/fr-ch/principes-de-base-de-l'automatisation/connaissances-de-base-en-matiere-d'autom/fonctionnement-structure-et-technologie> (21/06/2022).
- [7] Article, Nadia El Alami El Hassani. Université de Lyon ; Faculté des sciences, 2018. Français.
- [8] DSA Technologies, <https://dsa-technologies.com/capteur-electrochimique/> (21/06/2022).
- [9] Arrow, <https://www.arrow.com/fr-fr/research-and-events/articles/electrochemical-sensors-interface-design-challenges-and-solutions> (21/06/2022).
- [10] PDF, Veille technologique capteurs de gaz, ISABELLE ZDANEVITCH (2004-279-octobre-fabry) page 34.
- [11] PDF, équilibre chimiques et électrochimiques en solution aqueuse, B. LZ CORREC, C. MONTELLA, J.-P. diard, 2004.

[12] PDF, Développement des biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse, Anh Tuan MAI, (2004) page 18.

[13] PDF, Les matériaux pour capteurs chimiques Jaffrezic-Renaud N. Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., Fabry P *LiAct. Chim.*, (mars 2002), page 157.

[14] PDF, capteurs et mesures en biotechnologie, Boudrant J & al. Lavoisier (Paris), (1994) page 1.

[15] Thèse de doctorat, Concept de nez électronique, Taright Y. Rouen, (1999).

[16] Synthèse, Les biocapteurs analytiques destinés à un usage environnemental, Bahadır and Sezgintürk, Page 11.

[17] Aquaportail, Définition BIOCAPTEUR publiée le 15/04/2018 (mise à jour le 14/08/2020).

[18] [19] Aquaportail, https://www.aquaportail.com/definition-8394-biocapteur.html#le_principe (21/06/2022).

[20] PDF, Bioremediation of Soil Contaminated with Arsenic, GRONOW (M.)-Trends Biochem (1984).

[21] Biosens Bioelectron, THEVENOT (D.R.), TOTH (K.), DURST (R.A.) et WILSON (G.S.), (2001).

[22] PDF Glossary for chemists of terms used in biotechnology, NAGEL (B.), DELLWEG (H.) et GIERASCH (L.M.), (1992).

[23] PDF, Preparation and application of sulfaguanidine-imprinted polymer on solidphase extraction of pharmaceuticals from water, D.M. pavlovec, K. Niksic, S. Livazovic, I. Brnardic, (2015).

[24] Aquaportail, https://www.aquaportail.com/definition-8394-biocapteur.html#les_piezo , (21/06/2022).

[25] Article, Biotechnol, ZHAI (J.), CUI (H.) et YANG (R.), (1997).

[26] DNA biosensors and microarrays, SASSOLAS (A.), LECA-BOUVIER (B.D.) et BLUM (L.J.), (2008).

- [27] livre, Applied Surface Science, YANG (X.), HE (Y.), WANG (X.) et YUAN (R.), (2017).
- [28] https://www.aquaportail.com/definition-8394-biocapteur.html#les_optiques
- [29] PDF, BIOCAPTEUR AMPEROMETRIQUE INTEGRE POUR UNE UNITE DE DETECTION DEDIEE AUX NEUROTRANSMETTEURS, Hierlemann et Baltes (2003)
- [30] Article, an existential approach to sport psychology: Theory and applied practice, Ronkainen et al. (2010), Wang (2011).
- [31] PDF, Les capteurs électrochimiques et biochimiques, Wang et Liu, (2011).
- [32] PDF, Carbon Nanotube Based Electrochemical Biosensors, WANG-J, (2005), page 17, 7–14
- [33] PDF, Electrochemical biosensors, N.J. Ronkainen, H.B. Halsall, W.R. Heineman, (2010).
- [34] PDF, Electrochemical affinity biosensors for detection of mycotoxins: A review, Biosens. Bioelectron, J.C. Vidal, L. Bonel, A. Ezquerro, S. Hernández, J.R. Bertolín, C. Cubel, JR Castillo, (2013) 146–158.
- [35] Site internet, Advanced Materials Graphene: A Disruptive Opportunity for COVID-19 and Future Pandemics, Giacomo Reina, Daniel Iglesias, Paolo Samorì & Alberto Bianco, (2021).
- [36] Wikipédia, graphène, Robert J. Lmbert, (consulté le 26 septembre 2016) .
- [37] AC publication, Preparation of Graphitic Oxide, William S. Hummers Jr., and Richard E. Offeman, (1958).
- [38] The chemistry of graphene oxide, Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, (2010).
- [39] sawakinome <https://fr.sawakinome.com/articles/industrialchemistry/difference-between-graphene-oxide-and-reduced-graphene-oxide.html> (21/06/2022).
- [40] strephonsays, <https://fr.strephonsays.com/graphene-oxide-and-reducedgraphene-oxide-11422> (21/06/2022).

- [42] nasainarabic, <https://nasainarabic.net/main/articles/view/graphene-oxide-secretproperties-revealed> (21/06/2022).
- [43] absphysics, The electronic properties of graphene, CASTRO NETRO, A.H., F. GUINEA, N.M.R. PERES, K.S. NOVOSELOV et A.K GEIM, janvier (2009).
- [44] Wikipédia, Préparation d'oxyde graphitique, Hummers, William S.; Offeman, Richard E, (20 mars 1958
- [45] Wikipidia, Matériaux hybrides à base de graphène: approches et propriétés synthétiques, Ojha, Kasinath; Anjaneyulu, Oruganti; Ganguli, Ashok (10 août 2014).
- [46] Tubefr, Comment faire de l'oxyde de graphène, Murray-Smith, Robert. " . (16 novembre 2014).
- [47] PDF, Extraterrestrial Photosynthesis by Chang'E-5 Lunar Soil Tu, Wenguang ; Zhou, Yong ; Zou, Zhigang (octobre 2013).
- [48] Imlab, <https://www.imlab.eu/fr/ultrason/sonificateurs-laboratoire> (21/06/2022) .
- [49] Ojha, Kasinath; Anjaneyulu, Oruganti; Ganguli, Ashok (10 août 2014). "Matériaux hybrides à base de graphène: approches et propriétés synthétiques" (PDF) . Sciences actuelles. 107 (3) : 397–418. Récupéré le 7 novembre 2014 (wikipedia)
- [50] Murray-Smith, Robert. "Comment faire de l'oxyde de graphène" . Youtube. Récupéré le 16 novembre 2014
- [51] Tu, Wenguang ; Zhou, Yong ; Zou, Zhigang (octobre 2013)
- [52] <https://www.imlab.eu/fr/ultrason/sonificateurs-laboratoire> (imlab web site)

