

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 :

GANNA Mohammed Cherif

DJOUAHI Abdeldjalil

Thème :

PRÉPARATION D'UN CAPTEUR ÉLECTROCHIMIQUE A BASE D'OXYDE DE GRAPHÈNE RÉDUIT (rGO) COMBINÉ AVEC LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL) POUR LA DÉTECTION DES POLLUANTS ORGANIQUES

Soutenu publiquement le : 14/06/2022

Devant le jury composé de :

Dr. SELLOUM Djamel M.C.A

Président UKM Ouargla.

Dr. BACHA Oussama M.C.A

Examineur UKM Ouargla.

Dr. ACHI Fethi M.C.A

Rapporteur UKM Ouargla.

Année universitaire : 2021/2022

Nous dédions ce travail

- *A nos parents.*
- *A nos frères et sœurs.*
- *A nos familles.*
- *À tous ceux qui ont contribué même avec un mot qui nous a amené là où nous sommes.*
- *A nos amis et proches, où qu'ils soient.*

REMERCIEMENTS

*Avant tout **Allah** Tous les éloges et tous les remerciements nous sont dus pour avoir réussi et nous ont inspirés avec patience face aux difficultés que nous avons rencontrées pour accomplir cet humble travail. Nos remerciements vont à tous les enseignants qui nous ont fourni leurs connaissances et leurs conseils depuis les premières étapes de l'école jusqu'à ce moment. Nous adressons également un mot de remerciement au **Dr. ACHI Fethi** superviseur, qui lui a exprimé toute notre gratitude et notre appréciation pour les efforts qu'il a fait pour l'orientation et les conseils.*

*Je tiens également à remercier les membres du jury, le **Dr. SELLOUM Djamel** et le **Dr. BACHA Oussama**, pour avoir accepté d'évaluer ce modeste travail.*

*Nous remercions également le doctorant **MESKHER Hicham** pour son aide précieux, en lui souhaitant beaucoup de succès.*

Aussi, nous n'oublions pas tout le personnel du plateau technique d'analyses physico-chimiques de Ouargla, où s'est déroulée la partie expérimentale.

*Je tiens à remercier mon camarade de classe, **Nassim ben Mohammed**, pour tout ce qu'il a fait pour terminer le travail. Nous n'oublions pas non plus tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation des travaux.*

Merci à tous

SOMMAIRE

Dédicace	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE.....	iii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE D'ABREVIATIONS.....	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE	x

Chapitre I

I.1. Introduction	1
I.2. Capteurs électrochimiques	1
I.2.1. Définition	1
I.2.3. Applications des capteurs électrochimiques	1
I.2.4. Principe d'un capteur électrochimique	2
I.2.4.1. Récepteur	3
I.2.4.2. Transducteur électrochimique	3
I.2.5. Classification des transducteurs.....	4
I.2.5.1. Les capteurs potentiométriques.....	5
I.2.5.2. Capteurs ampérométriques.....	5
I.2.5.3. Capteurs conductimétries.....	6
I.3. Paramètres de la performance analytique des capteurs électrochimiques.....	7
I.3.1. Sensibilité.....	7
I.3.2. Sélectivité.....	8
I.3.3. Stabilité	8
I.3.4. Temps de réponse.....	8
I.3.5. Limite de détection.....	9
I.3.6. Linéarité	9
I.4. Hydroxyde double lamellaire (HDL)	9
I.4.1. Définition	9
I.4.2. Structure d'Hydroxyde double lamellaire	9
I.4.3. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	10
I.4.3.1. Co-précipitation directe	10
I.4.3.2. Echange anionique.....	11
I.4.3.3. Calcination reconstruction.....	12

I.4.4. Champs d'application.....	12
I.4.4.1. Application en catalyse chimique.....	13
I.4.4.2. Application au domaine médicale	13
I.4.4.3. Application environnementale.....	13
I.4.4.4. Application en biochimie.....	14
I.4.5. Propriétés des HDL	14
I.4.5.1. Surface spécifique et porosité des HDL	14
I.4.5.2. Capacité d'échange anionique	14
I.5. Généralités sur l'oxyde de graphène	14
I.5.1. Propriétés du graphène	15
I.5.1.1. Propriétés optiques.....	16
I.5.1.2. Propriétés mécaniques	16
I.5.1.3. Propriétés électroniques	16
I.5.2. Applications du graphène	16
I.5.3. Méthodes de préparation du graphène	17
I.5.3.1. Méthodes d'oxydation du graphène.....	18
I.5.3.2. Méthodes d'exfoliation micromécanique.....	18
I.5.4. Techniques de réduction de l'oxyde de graphène (Go).....	18
I.5.4.1. Réduction chimique de l'oxyde de graphène.....	19
I.6. Conclusion.....	19
I.7. Références	20

Chapitre II

II.1. Introduction.....	28
II.2. Matériels Utilisé.....	28
II.2.1. Synthèse de la structure d'Hydroxyde double lamellaire (HDL).....	28
II.2.2. Méthode de réduction de l'oxyde du graphène rGO.....	29
II.3. Généralités sur le pentachlorophénol (PCP).....	30
II.3.1. Caractéristiques du pentachlorophénol	31
II.3.2. Préparation des solutions	31
II.3.2.1. Solution électrolytique à base de phosphate (solution tampon).....	31
II.3.2.2. Préparation de pentachlorophénol.....	32
II.4. Montage expérimental	32
II.4.1. Dispositif électrochimique	32
II.4.2. Cellule électrochimique	32
II.4.3. Electrode de référence.....	33

II.4.4. Electrode auxiliaire	34
II.4.5. Electrode de travail	34
II.5. Conclusion	35
II.6. Références.....	36

Chapitre III

III.1. Introduction	38
III.2. Caractérisation du nano composites	39
III.2.1. Caractérisation physico – chimique	39
III.2.1.1. Analyse de la morphologie d’hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	39
III.2.1.2. Morphologie de l’oxyde de graphène réduit	40
III.2.1.3. Caractérisation par la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) de l’oxyde graphène réduit (rGO)	40
III.2.1.4. Caractérisation par la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) d’hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	41
III.2.2. Caractérisation électrochimique.....	41
III.2.2.1. Caractérisation électrochimique des électrodes modifiées.....	42
III.2.2.2. Influence de la vitesse de balayage sur la réponse du capteur	42
III.2.2.3. Détermination de la nature du processus électrochimique.....	44
III.2.2.4. Détermination du nombre des électrons échangés	44
III.2.2.5. Détermination de la nature du processus réagissant le mécanisme de détection	46
III.2.2.6. Étude de la Stabilité du capteur à base de HDL/rGO/AuE	47
III.2.2.7. Étude de la répétabilité du capteur à base de HDL/rGO/AuE.....	47
III.3. Détermination des paramètres analytiques du capteur de (PCP).....	48
III.3.1. Calcul de la limite de détection (LOD)	48
III.3.2. Calcul de la limite de quantification (LOQ).....	48
III.3.3. Calcul de la gamme de linéarité et de la sensibilité du capteur	48
III.3.4. Comparaison de la performance analytique des capteurs de PCP.....	49
III.4. Conclusion	50
III.5. Références	51
CONCLUSION GENERALE	52

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 Le domaine d'application des capteurs.

Figure I.2 Schéma descriptif du principe de fonctionnement d'un capteur pour la détection de l'analyte cible.

Figure I.3 Schéma Principe de fonctionnement du Récepteur électrochimique.

Figure I.4 Organigramme décrivant les différents types des transducteurs utilisés pour la fabrication des capteurs.

Figure I.5 Schéma d'une mesure d'électrode sélective d'ions (ISE).

Figure I.6 Schéma de principe de la transduction ampérométrique **A**.

Cellule électrochimique commercialisée **B**.

Figure I.7 Cellule conductimétrique avec deux électrodes planes émergées dans une solution électrolytiques et traversées par un courant électrique (I).

Figure I.8 Détermination de la sensibilité du capteur par la pente de calibration.

Figure I.9 Structure d'Hydroxyde double lamellaire.

Figure I.10 Représentation schématique de trois méthodes de développement et de modification de la LDH.

Figure I.11 Méthode d'échange anionique pour la construction d HDL.

Figure I.12 Les différents domaines d'application des HDL.

Figure I.13 Structure physique du graphène.

Figure I.14 Formes allotropiques du carbone.

Figure I.15 Illustration des principales applications du graphène à l'échelle industrielle.

Figure I.16 Représentation schématique du processus réduction d'oxyde de graphite.

Figure I.17 Les étapes de synthèse du graphène à partir de l'exfoliation du graphite avec du scotch.

Chapitre II

Figure II.1 Étapes de préparation d'Hydroxyde double lamellaire (HDL).

Figure II.2 Étapes de préparation de l'oxyde de graphène réduit par un extrait de plante *Artémisia*.

A) Extrait de (*Artémisia*). **B)** Extrait d'*Artémisia* + Go à 80 C°. **C)** Filtration +Lavage. **D)**oxyde de graphène réduit (rGO)

Figure II.3 Formule chimique de pentachlorophénol (PCP).

Figure II.4 Dispositif expérimental pour les mesures voltampérométriques.

A) Voltalab .B) Cellule électrochimique. C) Écran pour la lecture.

Figure II.5 Schéma Cellule électrochimique à trois électrodes pour les mesures voltampérométriques.

Figure II.6 Photos de l'électrode de référence à base de Ag/AgCl commercialisé utilisée pour les mesures électrochimiques.

Figure II.7 Photos de l'électrode auxiliaire commercialisé.

Figure II.8 Schéma de l'électrode de travail élaborée au laboratoire.

Chapitre III

Figure III.1 Analyse par microscope électronique à balayage d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

A)10 μ m. B) 20 μ m. C)100 μ m.

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

A) 50 μ m. B)100 μ m. C)100 μ m.

Figure III.3 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) de l'oxyde graphène réduit.

Figure III.4 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

Figure III.5 Voltammogrammes cycliques de l'électrode d'Or AuE (ligne rouge), et de l'électrode modifiée, HDL/rGO(Cu)/AuE (ligne bleue), $V= 50\text{mv/s}$, $\text{pH}=7$, solution tampon (0.1M).

Figure III.6 Réponses électrochimiques du capteur à base de HDL/rGO/AuE. A) Courbes du voltamètre Cyclique (CV) de l'oxydation de 100 μM PCP pour différentes vitesses de balayage. B) Variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage (PBS 0.1M, $\text{pH}=7$).

Figure III.7 Variation de l'intensité du courant en fonction de $V^{1/2}$ (PBS 0.1M, $\text{pH}=7$).

Figure III.8 Variation du potentiel « E_p » en fonction de « $\ln V$ ».

Figure III.9 10 μM (ligne bleue), 20 μM (ligne rouge), 30 μM (ligne verte), 40 μM (ligne violet), $V= 50\text{mv/s}$, $\text{pH}=7$, solution tampon (0.1M). A. Réponses électrochimiques du capteur à base de HDL/rGO/AuE par le voltamètre cyclique à (CV) de différentes concentration (10à 40 μM) de PCP. B. Droite de calibration correspondante.

Figure III.10 Voltamètre cyclique de la réponse du capteur test de Stabilité. Conditions expérimentales : $\text{pH}= 10$. Concentration de PCP = 100 μM

Figure III.11 Voltamètre cyclique de la réponse du capteur : test de répétabilité. Conditions expérimentales : $\text{pH}= 10$ Concentration de PCP=100 μM .

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II.1 Caractéristiques physico chimiques du pentachlorophénol.

Chapitre III

Tableau III.1 Paramètres analytiques du capteur à base de HDL/rGO/AuE pour la détection du Pentachlorophénol (PCP).

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

LISTE D'ABRÉVIATIONS

Abréviation	Définition
A	Coefficient de transfert
AuE	Electrode d'or
CE	Contre électrode
CV	Cyclic voltammetry
DPV	Différentiel pulse voltamètre
Epa	Potentiel de pic anodique
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
F	Constante de faraday
FRX	Spectrométrie de fluorescence des rayon-x
G	Conductance en s (Simens)
Go	Oxyde de graphène
HDL	Hydroxyde double lamellaire
I	Intensité du courant en ampère (a)
ISE	Électrodes a iono-sélective
K	Constante de vitesse
L	Distance séparant les deux électrodes en m
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
LR	Linéaire range
MEB	Microscope électronique a balayage
MOS	Métal-oxyde-semi-conducteur
N	Nombres De Transfert d'électrons
PBS	Solution électrolytique a base de phosphate
PCP	Pentachlorophénol
R	Constante de gaz parfait
rGO	Oxyde de graphène réduit
S	Surface des électrodes en cm ²
T	Température en kelvin
U	Tension entre les plaques en volt (v)
V	Vitesse de balayage
Σ	Conductivité de la solution

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La vie dépend fortement de la technologie dans sa poursuite du développement en utilisant des produits chimiques, en particulier avec l'augmentation des sites industriels où il ya des rejets quotidiens de déchets liquides ([Kentish 2001](#)). Habituellement, les usines ne se débarrassent pas correctement de leurs déchets car les produits chimiques ont la capacité de s'accumuler avec les sédiments d'eau ([James et Lecce 2013](#)).

Pendant de longues périodes les substances toxiques qui représentent un grand danger pour l'environnement et la vie humaine et peuvent perturber l'équilibre des écosystèmes et provoquent même le changement climatique ([Drakvik et al. 2020](#)).

Par conséquent, il doit y avoir des tests continus pour évaluer la présence des produits chimiques polluants, et parmi ces polluants se trouve le pentachlorophénol ([Seiler 1991](#)). Ce composé est largement utilisé dans le secteur industriel et peut menacer la santé de l'être humain. Les chlorophénols sont des produits chimiques très toxiques qui sont produits en ajoutant du chlore au phénol. Parmi lesquels le pentachlorophénol (PCP) était le plus toxique ([Czaplicka 2004](#)).

Les capteurs électrochimiques s'utilisent pour résoudre ce genre des problèmes et peuvent assurer des mesures instantanées des polluants. Ces outils peuvent détecter une espèce chimique afin d'évaluer sa quantité ou sa concentration dans le site contaminé. L'utilisation des capteurs électrochimiques est maintenant primordiale dans tous les domaines où le contrôle des substances toxiques est nécessaire.

Les capteurs électrochimiques sont des dispositifs simples, constitués d'une partie chimiquement sensible (couche sensible) permettant la reconnaissance chimique et d'un système de transduction. Ce système permet la transformation des grandeurs chimiques en un signal électrique est exploitable par un dispositif microélectronique. Les capteurs électrochimiques sont largement commercialisés en raison de leurs efficacités, et de leur simplicité à mise en œuvre ([Orellana et Moreno-Bondi 2005](#)).

Ce travail a pour objectif de réaliser un outil analytique très performant

pour la détection des polluants comme le pentachlorophénol.

Le premier but est de préparer un matériau composite très conducteur pour construire la couche sensible à la détection. Pour cela, un matériau à base d'hydroxyde double lamellaire.

(HDL) est synthétisé puis combiné avec l'oxyde de graphène réduit (rGO). Une méthode verte est appliquée dans ce travail pour la réduction de l'oxyde de graphène basée sur l'utilisation de la plante (*Artémisia*).

Les matériaux synthétisés sont caractérisés pour montrer leur effet catalytique et pour confirmer la performance électrochimique du composite synthétisé. Ce qui permet par la suite d'une application à la détection électrochimique de l'analyte cible qui est le (pentachlorophénol). L'analyse de la morphologie du composite préparé (HDL/rGO) est effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). La composition chimique est analysée par la spectrométrie de fluorescence des rayons (FRX).

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique qui traite des généralités sur l'Hydroxyde double lamellaire (HDL). Aussi, des généralités sur les capteurs électrochimiques et les paramètres déterminant leur performance analytique. Une brève description sur l'oxyde de graphène et ses méthodes de réduction est présentée.
 - Le principe de fonctionnement des capteurs électrochimiques ainsi que ses différents types et les paramètres analytiques déterminant leur performance est présenté au deuxième axe.
 - Le troisième axe comporte les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.
- ✚ Le deuxième chapitre présente le matériel utilisé et la méthode appliquée pour la synthèse de la structure d'Hydroxyde double lamellaire (HDL). La méthode de réduction de l'oxyde du graphène est détaillée dans ce chapitre.
- ✚ Les résultats de la caractérisation physico-chimique et électrochimiques du capteur préparé sont présentés dans le troisième chapitre. La discussion des résultats obtenus et l'évaluation de la réponse du capteur pour la

détection du pentachlorophénol sont aussi présentés dans ce chapitre.

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

RÉFÉRENCES

Czaplicka, Marianna. 2004. « Sources and Transformations of Chlorophenols in the Natural Environment ». *Science of The Total Environment* 322(1-3):21-39. doi: [10.1016/j.scitotenv.2003.09.015](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.015).

Drakvik, Elina, Rolf Altenburger, Yasunobu Aoki, Thomas Backhaus, Tina Bahadori, Robert Barouki, Werner Brack, Mark T. D. Cronin, Barbara Demeneix, Susanne Hougaard Bennekou, Jacob van Klaveren, Carsten Kneuer, Marike Kolossa-Gehring, Erik Lebret, Leo Posthuma, Lena Reiber, Cynthia Rider, Joëlle Rüegg, Giuseppe Testa, Bart van der Burg, Hilko van der Voet, A. Michael Warhurst, Bob van de Water, Kunihiko Yamazaki, Mattias Öberg, et Åke Bergman. 2020. « Statement on Advancing the Assessment of Chemical Mixtures and Their Risks for Human Health and the Environment ». *Environment International* 134:105267. doi: [10.1016/j.envint.2019.105267](https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105267).

James, L. A., et S. A. Lecce. 2013. « 9.37 Impacts of Land-Use and Land-Cover Change on River Systems ». P. 768-93 in *Treatise on Geomorphology*. Elsevier.

Kentish, S. 2001. « Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams ». *Chemical Engineering Journal* 84(2):149-59. doi: [10.1016/S1385-8947\(01\)00199-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00199-1).

Orellana, Guillermo, et Maria C. Moreno-Bondi, éd. 2005. *Frontiers in Chemical Sensors*. Vol. 3. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.

Seiler, J. P. 1991. « Pentachlorophenol ». *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* 257(1):27-47. doi: [10.1016/0165-1110\(91\)90018-Q](https://doi.org/10.1016/0165-1110(91)90018-Q).

Chapitre I : Généralités sur les capteurs électrochimique

I.1. Introduction

Le contrôle de l'environnement par des outils analytiques simple offrant des mesures instantes est une nécessité à nos jours, où diverses activités industrielles produisent des polluants à travers ces rejets. Les capteurs électrochimiques sont construits des nanocomposites qui forment leur interface catalytique ou le polluant réagit à la surface produisant un produit électro-actif. La performance analytique des capteurs électrochimiques est liée à la nature des nanomatériaux utilisés pour la fabrication des capteurs électrochimiques.

Ce chapitre présente un aperçu sur le sujet de ce mémoire, qui repose sur des généralités sur les capteurs électrochimiques. Une étude bibliographique sur les méthodes de construction des composites à base de l'hydroxyde à double lamellaire (HDL) et leur application est présentée. La structure des nanocomposites préparé dans ce travail est décrite, ainsi que les méthodes de production de l'oxyde de graphène réduit (rGO) et les procédés de réduction. Les différentes caractéristiques qui déterminent les performances du capteur électrochimique, ainsi qu'une brève discussion du principe des approches de caractérisation physico-chimique, sont présentées à la fin de ce chapitre.

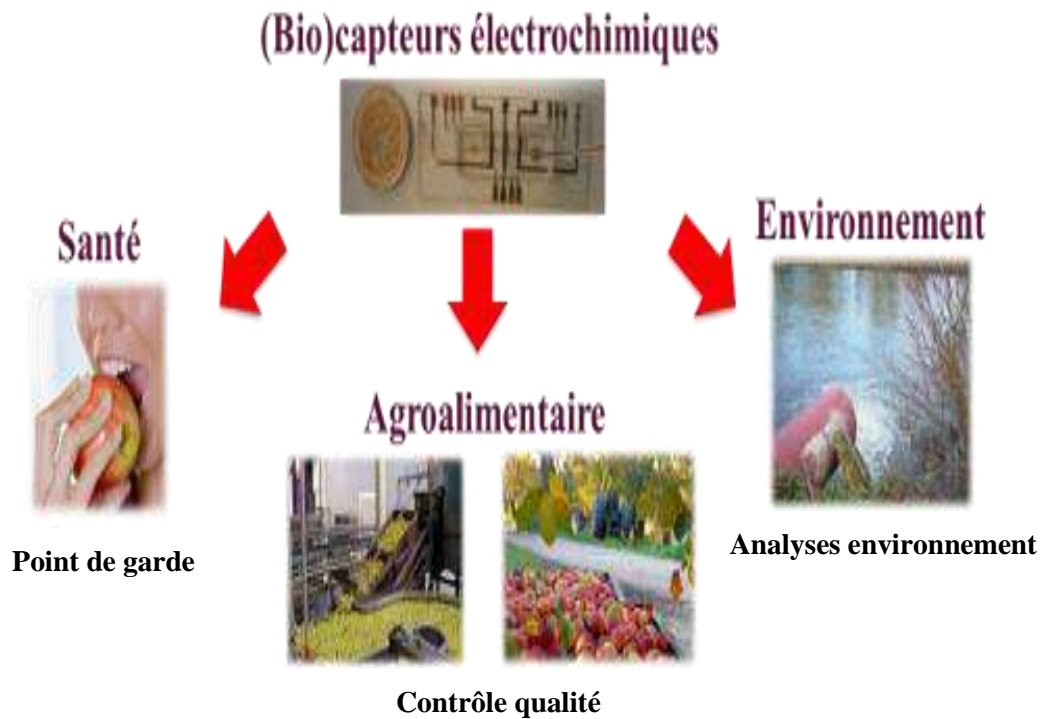
I.2. Capteurs électrochimiques

I.2.1. Définition

C'est un appareil d'analyse capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique, en un signal électrique physiquement mesurable, généralement une tension ou un courant ([Hulanicki, Glab, et Ingman 1991](#)).

I.2.3. Applications des capteurs électrochimiques

Les capteurs s'appliquent dans de nombreux domaines comme l'environnement, l'agroalimentaire, l'automobile ou la médecine. On peut citer Par exemple, le contrôle par des capteurs électrochimiques du taux d'oxygène dans les moteurs automobiles aumoment de la combustion du carburant. Un autre exemple dans le domaine de la santé concernele contrôle de la glycémie des patients atteints de diabète ([Hammou et Georges 2020](#)).



© Laboratoire Ampère

Figure I.1 Domaine d'application des capteurs.

I.2.4. Principe d'un capteur électrochimique

Le principe de détection est décrit dans le schéma ci-dessous. L'analyte cible arrive à la surface du récepteur où la réaction électrochimique a lieu. Cette réaction engendre un produit électroactif. Le transfert de charge est assuré par un transducteur vers un appareil de traitement de signal pour qu'il soit mesurable. Dans le cas des capteurs électrochimiques, le récepteur est la surface de l'électrode modifiée.

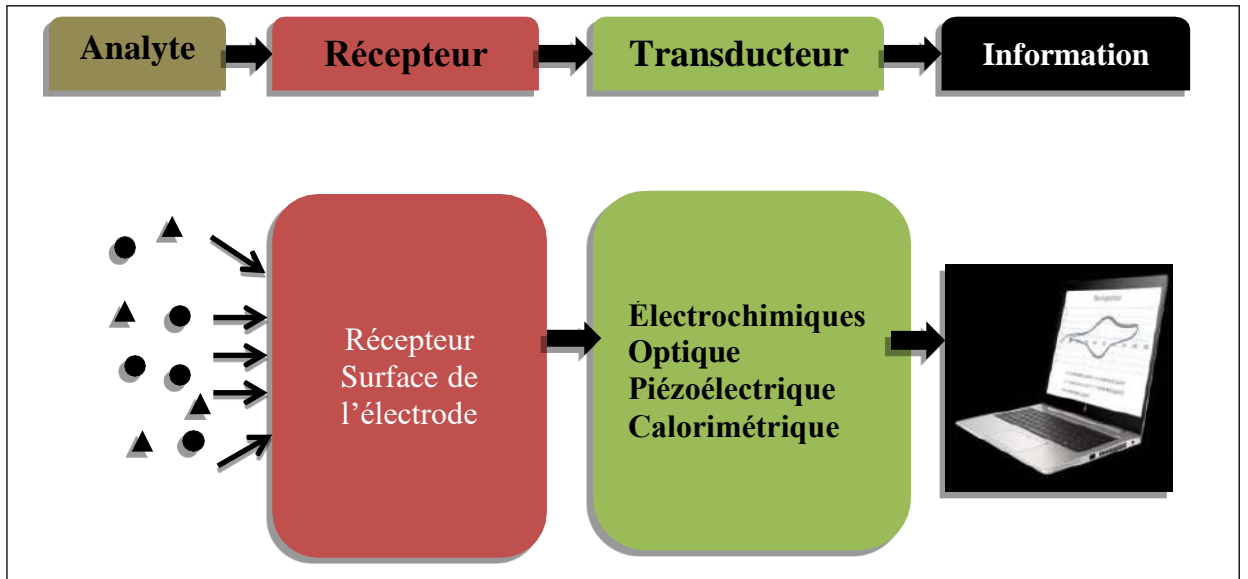


Figure I.2 Schéma de principe de fonctionnement du Récepteur électrochimique.

I.2.4.1. Récepteur

Le récepteur est une couche sensible déposée directement sur la surface du transducteur électrochimique qui peut réagir de manière très sélective avec la molécule cible. C'est-à-dire une matrice des matériaux nanocomposites de nature différente (organique, inorganique, oxydémétallique.) conçue spécialement pour interagir avec l'élément chimique cible (Bandodkar et Wang 2014).

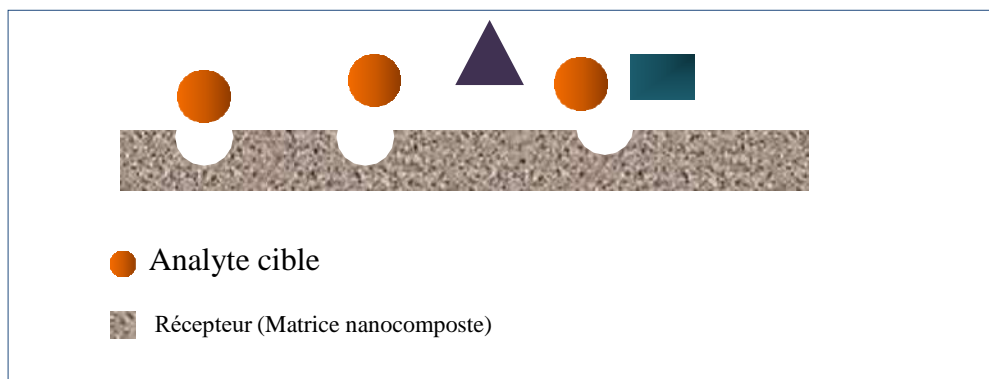


Figure I.3 Schéma principe de fonctionnement du Récepteur électrochimique.

I.2.4.2. Transducteur électrochimique

Un transducteur électrochimique permet de convertir une interaction chimique en un signal électrique mesurable. Ce signal est directement lié à la quantité de la matière réagit à la surface du transducteur. Un système électrochimique est utilisé pour établir l'équilibre entre l'espèce électrochimique

réagit et le produit électro-actif engendré par la réaction électrochimique. Donc, le transducteur est un matériau assure le transfert de charge des électrons (produits électro-actifs) issu de la réaction électrochimique (Mousty 2004).

I.2.5. Classification des transducteurs

Les capteurs électrochimiques peuvent être classés selon le principe de fonctionnement du transducteur. Le développement des dispositifs, de la microélectronique et des ordinateurs permet de concevoir des capteurs utilisant la plupart des principes chimiques, physiques et biologiques connus qui ont été utilisés en chimie. On peut distinguer quatre grands types de capteurs, et on peut les classer selon la nature du transducteur, et le transducteur électrochimique peut également être divisé en quatre types.

- Capteurs thermiques.
- Capteurs Piézoélectriques.
- Capteurs électrochimiques.
- Capteurs optiques.

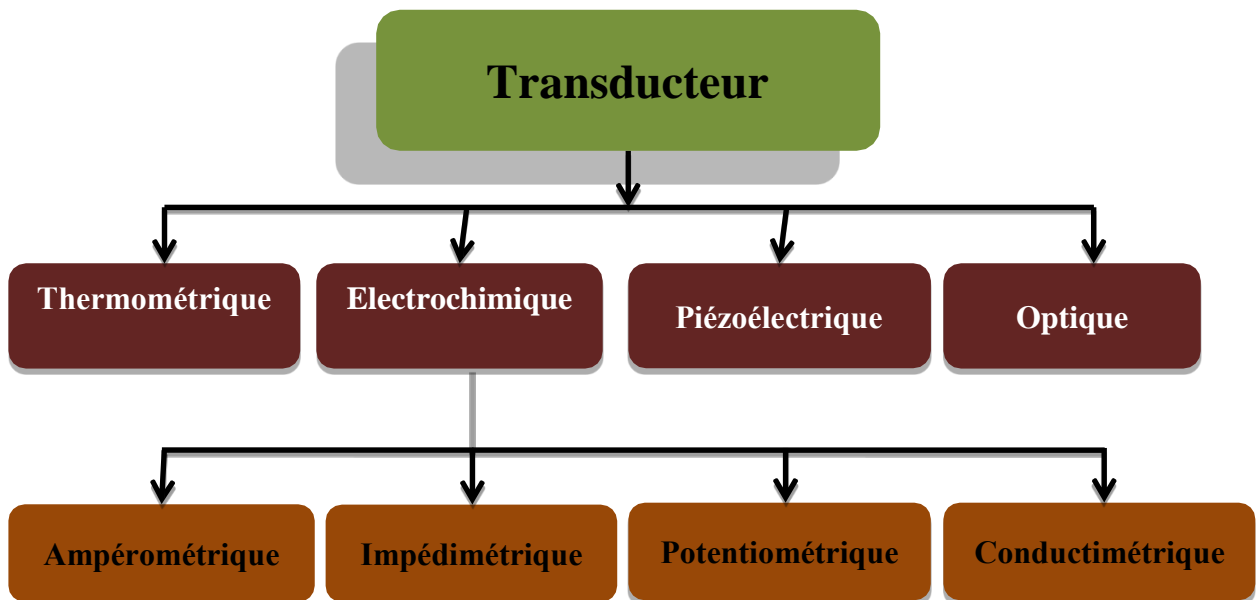


Figure I.4 Organigramme décrivant les différents types des transducteurs utilisés pour la fabrication des capteurs (Mousty 2004).

I.2.5.1. Les capteurs potentiométriques

Le potentiomètre est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence. Les plus anciens et les plus populaires dispositifs représentant ces électrodes sont les électrodes iono-sélectives (ISE) (Figure I.4). En effet, les ISE mesurent la différence des potentiels entre les deux électrodes qui se développe à travers une membrane dite iono-sensible.

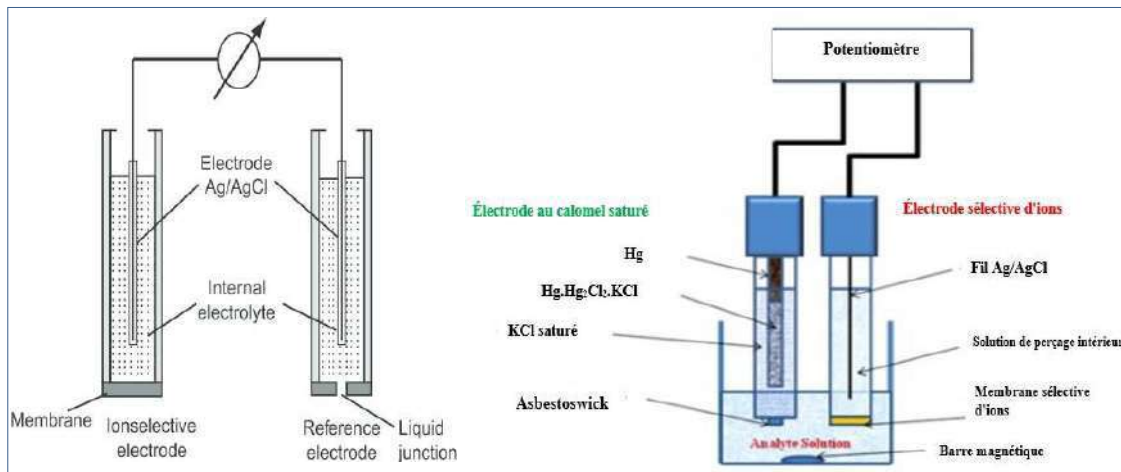


Figure I.5 Schéma d'une mesure d'électrode sélective d'ions (ISE) (Kuang et al. 2012).

Schéma de principe d'une membrane conventionnelle sélective d'ions, cellule de mesure. L'application de ce type des électrodes à iono-sélectives (ISE) en raison de leur faible coût et de leur simplicité à mise en œuvre, en plus de leur reproductibilité ils offrent une réponse rapide. Type ont la structure classique d'un transistor MOS à effet de champs sauf qu'ils sont utilisés en milieu liquide où la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible, en contact avec le milieu à étudier (Lakard et al. 2004).

I.2.5.2. Capteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant issu de la réaction électrochimique (oxydation, réduction...) en fonction de la variation de la concentration de l'espèce électroactive dans la solution électrolytique. Cette mesure de la concentration de l'espèce électroactive s'effectue entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, en fixant un potentiel correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce (Miyata 1983).

Les mesures ampérométriques ont une bonne sensibilité, et un temps de

réponse très court, les mesures sont sensibles à la température (Tripathi, Kandimalla, et Ju 2006).

Le (Figure I.6) montre un potentiostat lié à une cellule électrochimique à trois électrodes où les mesures ampérométriques s'effectuent.

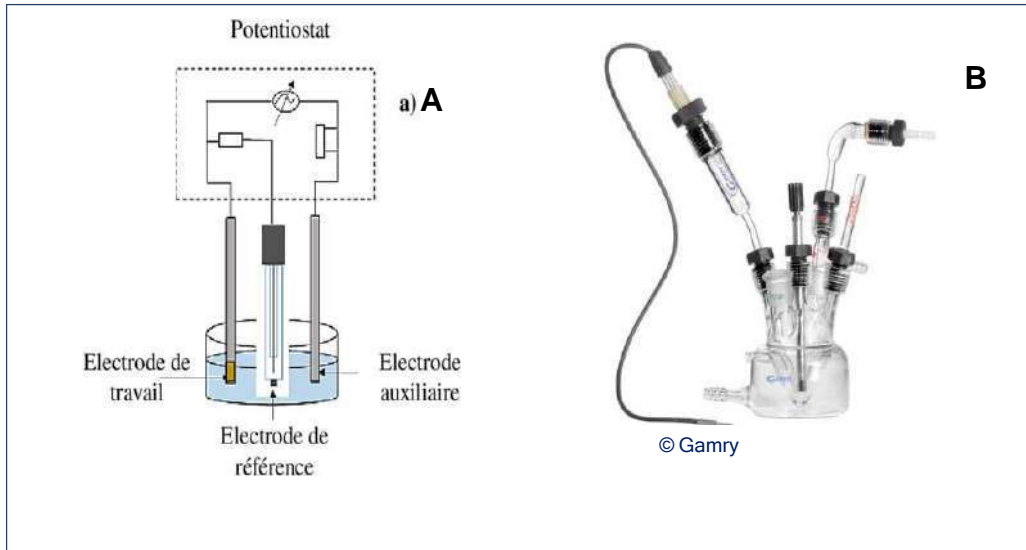


Figure I.6 Schéma de principe de la transduction ampérométrique A.
Cellule électrochimique commercialisée B.

I.2.5.3. Capteurs conductimétries

La conductimétrie mesure la conductivité électrique des solutions en fonction de la présence des charges électriques (ions) dans la solution. Le capteur est alimenté par un courant électrique de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations des électrodes. On mesure l'intensité du courant passant entre les deux plaques et la tension entre les deux plaques et on accède à : $R = U/I$ mesurée en Ohm (Ω)

La conductance est donnée par l'inverse de cette résistance :

$$G = 1/R = I/U$$

G : Conductance mesurée en Ohm⁻¹ (Ω^{-1}) ou en siemens (S).

I : intensité du courant en Ampère (A).

U : Tension entre les plaques en volt (V).

C'est un ensemble de deux plaques (en cuivre ou en platine) qui trempe dans une solution ionique. S est leur surface immergée dans la solution, l'est la distance entre les deux plaques.

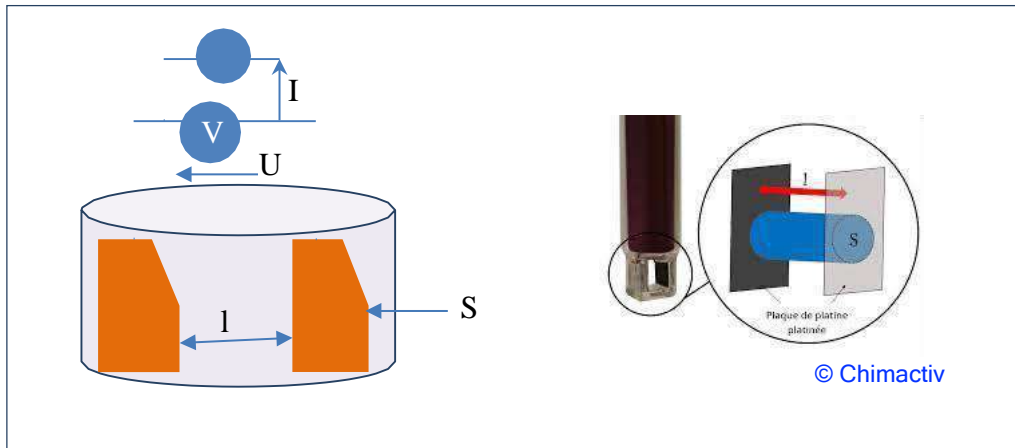


Figure I.7 Cellule conductimétrie avec deux électrodes planes émergées dans une solution électrolytique et traversées par un courant électrique (I).

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: conductance en S (simens)

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L} = \sigma \cdot k$$

σ : conductivité de la solution en $S \cdot m^{-1}$

S: surface des électrodes en m^2

L: Distance séparant les deux électrodes en m

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 .

I.3. Paramètres de la performance analytique des capteurs électrochimiques

La performance analytique des capteurs électrochimiques est généralement évaluée par la mesure des différents paramètres tels que ; la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, le temps de réponse, la limite de détection et la gamme de linéarité de la réponse du capteur.

I.3.1. Sensibilité

La sensibilité est le rapport entre la réponse du capteur et la variation correspondante de la grandeur à mesurer et s'écrit (Chretien, Kamarinos, et Viktorovitch 1977).

$$S = \Delta s / \Delta m$$

Dans le cas des mesures électrochimiques, la sensibilité est obtenue par la pente de la droite de calibration liant la concentration de l'analyte et la réponse en courant du capteur (**Figure I.7**) :

$$\text{Pente} = \Delta Y / \Delta X = \mu\text{A} / \mu\text{M}$$

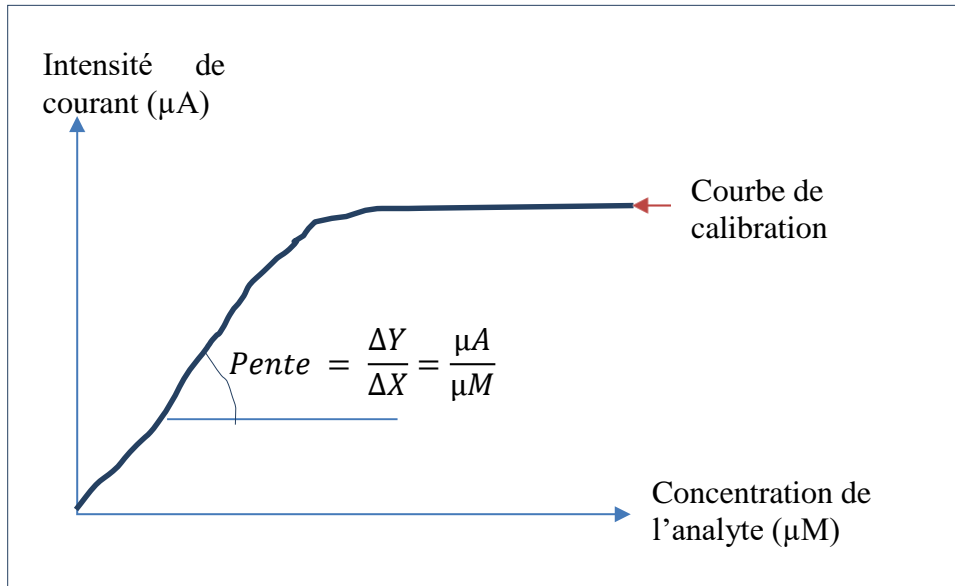


Figure I.8 Détermination de la sensibilité du capteur par la pente de calibration.

I.3.2. Sélectivité

La sélectivité caractérise les propriétés des méthodes de mesure analytiques ou des capteurs chimiques. Ce paramètre traduit l'aptitude du capteur à détecter un seul analyte. Ce terme décrit la capacité d'un système de détection à détecter un seul composant qui se trouve dans un mélange ([Zipser 1993](#)).

I.3.3. Stabilité

La notion de stabilité est associée aux problèmes de dérives temporelle due à l'instabilité du système de détection. La variation des conditions de stockage, dégradation du matériau, problème de transfert de matière à l'interface sont des facteurs influençant sur la stabilité du capteur ([Berry et Brunet 2008](#)).

I.3.4. Temps de réponse

Il exprime le temps nécessaire pour atteindre la stabilité de la réponse du capteur. C'est-à-dire la stabilisation du signal de sortie du capteur pour des conditions de mesure différentes ([Maccà 2004](#)).

I.3.5. Limite de détection

La limite de détection (*LOD*) d'un capteur est la concentration la plus petite de l'analyte qui produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un blanc dans les mêmes conditions (Vial et Jardy 1999).

I.3.6. Linéarité

Un capteur électrochimique est dit linéaire dans une plage déterminée du mesurande le signal électrique (*s*) est proportionnel à la variation du mesurande (*m*). Pour un capteur non linéaire, il est nécessaire d'inclure dans sa chaîne de mesure des corrections afin que le signal soit proportionnel aux variations du mesurande. L'équation de la droite peut donc s'écrire comme suit :

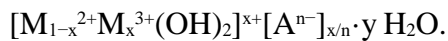
$$s = am + b$$

La valeur de « a » est obtenue par la pente de la droite de calibration (Figure I.7).

I.4. Hydroxyde double lamellaire (HDL)

I.4.1. Définition

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques, sont des nanomatériaux bidimensionnels mixtes de métaux divalents et trivalents. Ils possèdent la forme des composés lamellaires de type hydrotalcite de formule générale (Taylor 1973).



où

M : Cations métalliques (généralement divalents et trivalents).

A : Anions intercalés dans la structure lamellaire hydratée et ils sont faiblement liés.

Ils possèdent aussi plusieurs propriétés tels que l'échange d'anions, leurs capacités de sorption et leur utilisation en catalyse (Cavani, Trifirò, et Vaccari 1991).

I.4.2. Structure d'Hydroxyde double lamellaire

La structure des LDH est un empilement de feuillets à base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et des cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène forment les groupes hydroxyle octaédriques $\text{M}(\text{OH})_6$ (Gu et al. 2022).

Une charge positive se génère lorsque les cations trivalents remplacent les cations divalents. Les molécules de l'eau contenant les espèces anioniques qui se trouvent dans l'espace interlamellaire (entre les feuilles) peuvent assurer la neutralité électronique (Franco et al. 2003).

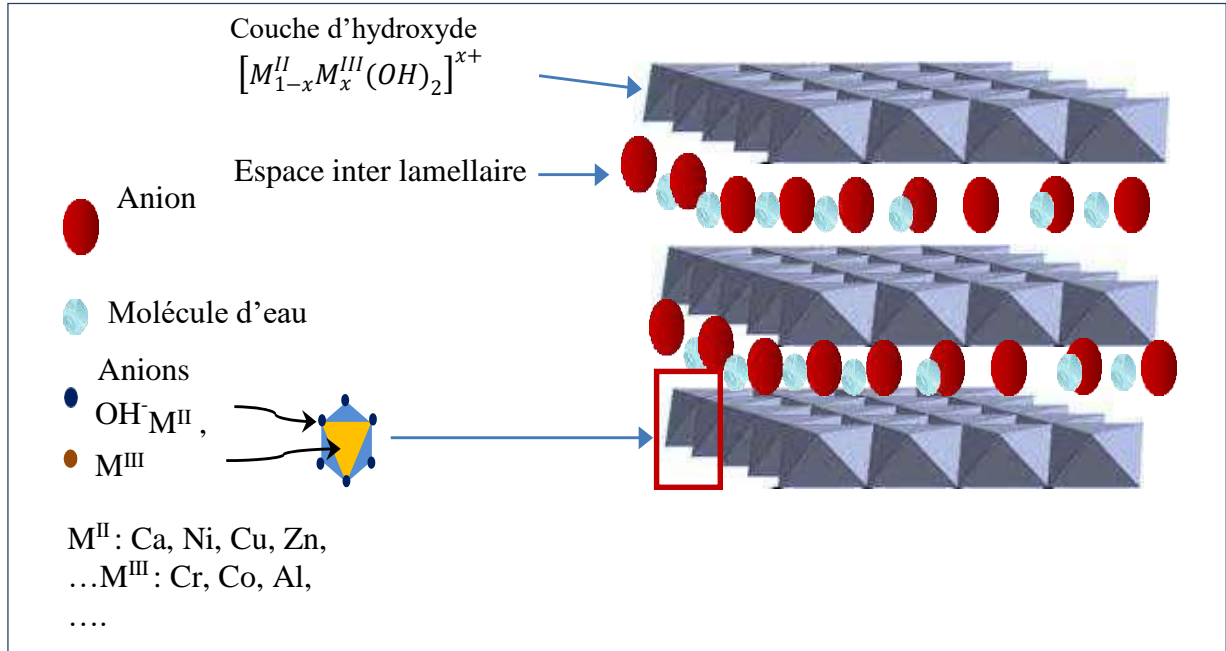


Figure I.9 Structure d'Hydroxyde double lamellaire.

I.4.3. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes double lamellaire HDL sont facilement préparées au laboratoire par des méthodes de synthèses dites de « chimie douce ». Le contrôle très précis des paramètres desynthèse favorise l'obtention de composés aux propriétés physico-chimiques bien déterminées. Nous décrivons les méthodes de synthèse les plus utilisées telles que la méthode de Co-précipitation, la méthode d'échange anionique, et la méthode de reconstruction (Williams et O'Hare 2006).

I.4.3.1. Co-précipitation directe

La Co-précipitation directe est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des hydroxydes à doubles lamellaires (Miyata 1983). Les conditions opératoires sont facilement contrôlables en utilisant cette méthode. Plusieurs paramètres comme le pH du milieu, l'ajout des réactifs, la nature du solvant, la température, la concentration des sels et surtout le rapport molaire des cations métalliques divalents et trivalents peuvent être optimiser pour avoir un composé d'hydroxydes à doubles lamellaires correctement synthétisé. Durant la synthèse, l'eau s'ajoute de manière simultanée (Olf et al. 2009).

Il est préférable de synthèse l'HDL dans un milieu sans CO_2 pour éviter

l'intercalation des carbonates. Cependant, certains types des HDL ne peuvent pas être préparés par la méthode de Co-précipitation à cause de la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. Dans ce cas-là, une autre voie, l'échange anionique, peut être utilisée pour la synthèse d'un HDL (Vaysse et al. 2002).

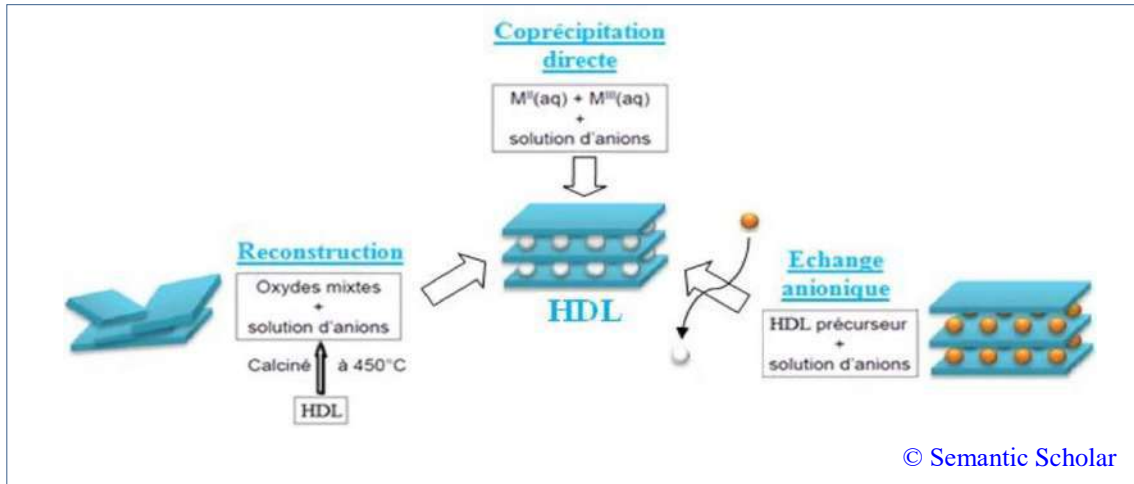


Figure I.10 Représentation schématique de trois méthodes de développement et de modification de la LDH.

I.4.3.2. Échange anionique

Le principe de cette méthode réside dans le remplacement de l'espèce anionique intercalée par une autre espèce possédant plus d'affinité plus grande que celle de l'anion de départ. La synthèse est réalisée par dispersion du précurseur dans la solution contenant l'anion à échanger en excès avec une agitation sous température ambiante (Mostarih et de Roy 2006).

Similairement à la méthode de Co-précipitation il est conseillé de travailler sous une atmosphère dépourvue de CO_2 à cause de la forte affinité des HDL pour les carbonates (Géraudet al. 2006).

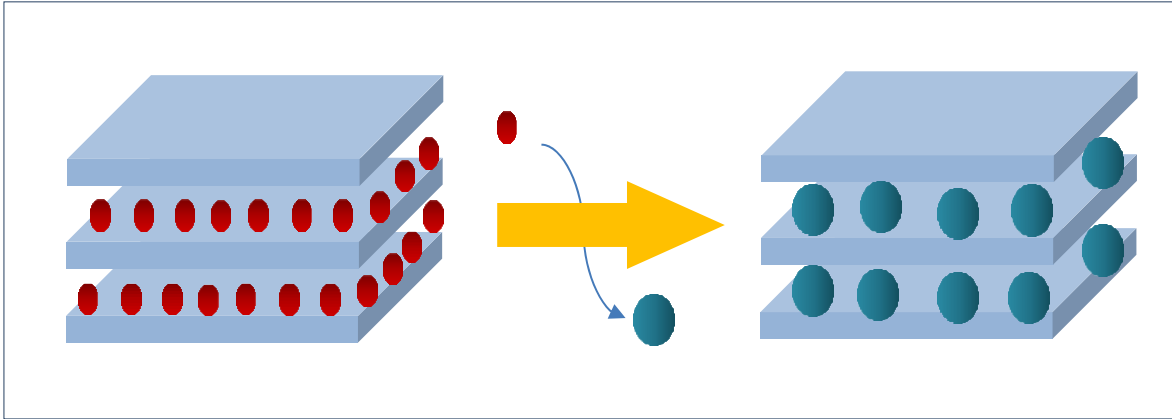


Figure I.11 Méthode d'échange anionique pour la construction d HDL.

I.4.3.3. Calcination reconstruction

La méthode de calcination est utilisée surtout pour préparer des catalyseurs solides à base de HDL. La calcination s'obtient par simple remise en solution aqueuse où les HDL obtenus sont facilement régénérables température ambiante (Kwon, Tsigdinos, et Pinnavaia 1988).

Les HDL préparés par cette méthode peuvent aussi être régénéré par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante (Bellotto et al. 1996).

Contrairement aux autres méthodes de préparation, la méthode de calcination utilise un précurseur carbonaté (Miyata 1983). La température de calcination et le rapport molaire sont des facteurs clés dans cette méthode (Kooli 1997).

I.4.4. Champs d'application

Les nanocomposites à base d'hydroxydes à doubles lamellaires sont largement utilisés dans le domaine de la catalyse surtout pour la synthèse des catalyseurs de propriétés physico- chimiques variées. Les matériaux obtenus sont moins chers et moins toxiques avec une surface catalytiques élevée et une bonne conduction (Reichle 1986).

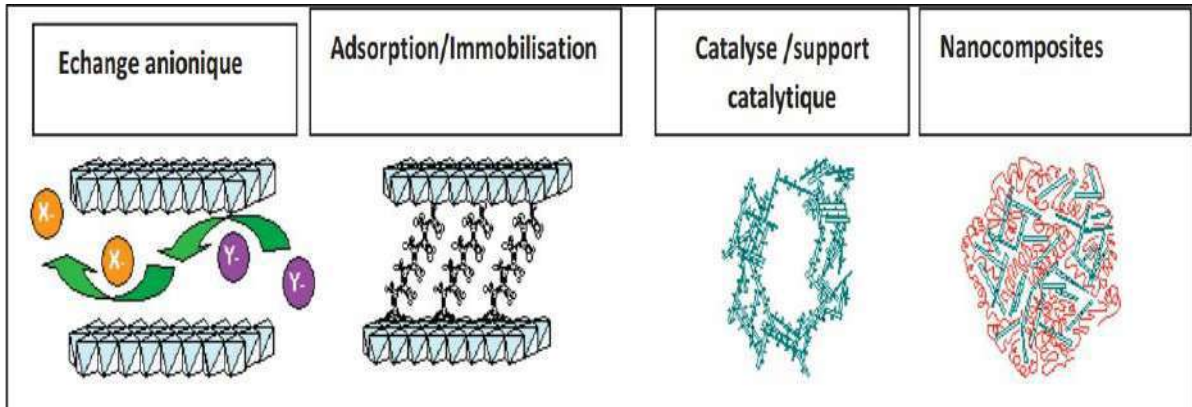


Figure I.12 Les différents domaines d'application des HDL (Segni 2005:3).

I.4.4.1. Application en catalyse chimique

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse. En raison des qualités critiques acquises après calcination contrôlée à haute température (Taibi et al. 2008). Les oxydes simples et mixtes sont produits par calcination ou réduction de phases d'hydroxyde à double lamellaires, qui sont employées en catalyse. Ces oxydes sont thermiquement stables et peuvent assurer une dispersion homogène à la surface catalytique (Vaccari 1999).

I.4.4.2. Application au domaine médicale

Les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi utilisés pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique (Ren et al. 2001). Ainsi que pour combattre les ulcères en raison de leurs caractéristiques acido-basiques (Choy et al. 2007).

I.4.4.3. Application environnementale

Les matériaux à base d'hydroxydes doubles lamellaires peuvent être considérés comme des stabilisants. Aussi, les interfaces catalytiques à base d'HDL sont des adsorbants très efficaces pour les molécules polluantes à cause de leurs propriétés d'échange anionique (Toraiishi, Nagasaki, et Tanaka 2002). Leur surface spécifique élevée et leur espace intercalaire permet le piégeage des espèces chargées négativement par adsorption de surface et/ou échange anionique (Newman et Jones 1999). La calcination permet de recycler et de réutiliser l'adsorbant tout en éliminant les impuretés organiques (Parker, Milestone, et Newman 1995), (Martín 1999).

I.4.4.4. Application en biochimie

Les hydroxydes à double lamellaires sont un matériau bidimensionnel qui permet l'immobilisation des éléments biologiques. La charge positive des HDL permet d'immobiliser des molécules ayant des caractéristiques électriques adaptées aux feuilles (Román et al. 2016).

Les HDL sont également bien adaptés à l'acheminement de macromolécules importantes sur le plan thérapeutique (gènes ou médicaments) vers les cellules cibles (Kwak et al. 2004). Certains hydroxydes doubles lamellaires ont été employés efficacement pour transporter des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP vers la cellule cible (Choy et al. 2000).

I.4.5. Propriétés des HDL

I.4.5.1. Surface spécifique et porosité des HDL

La porosité et la surface spécifique des hydroxydes lamellaires doubles (HDL) sont des paramètres influençant sur sa performance. La surface spécifique des hydroxydes lamellaires doubles (HDL) non calcinés varie entre 50 et 80 m²/g. Pour les phases calcinées, la surface spécifique du HDL peut atteindre 200 m²/g (Gastuche, Brown, et Mortland 1967).

I.4.5.2. Capacité d'échange anionique

Ce paramètre est définie comme le nombre total d'anions monovalents qui peuvent être échangés contre les anions de compensation de charge électrique (Prevot, Forano, et Besse 2005).

I.5. Généralités sur l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est obtenu par exfoliation mécanique du graphite, c'est la méthode inventée par deux physiciens russes, Novoselov et Geim. Ils ont réussi à générer en 2004 des plans de graphène d'une pureté cristalline exceptionnelle. Il possède des caractéristiques physiques et chimiques et électriques très fascinantes ce qui a multiplié son utilisation dans plusieurs domaines.

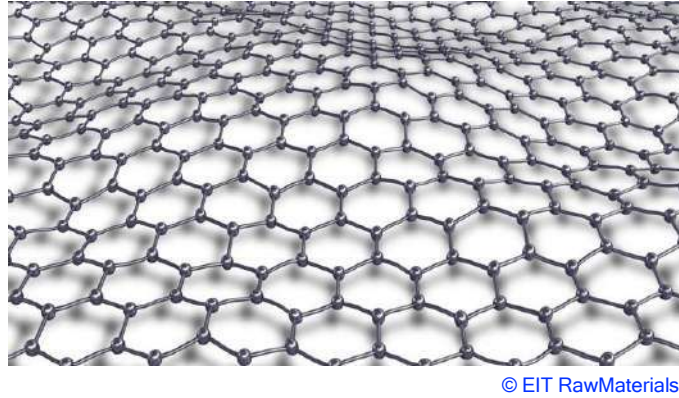


Figure I.13 Structure physique du graphène.

Le graphène est la forme allotropique du carbone, c'est-à-dire une plaque plane, unilatérale et bidimensionnelle dont l'empilement donne le graphite. L'allotropie du carbone peut aussi produire des fullerènes (0D), des nanotubes (1D), du graphène (2D) et du graphite (3D). Le graphène est un carbone hexagonal constitué de liaisons C-C qui ressemble à un nid d'abeille ([Jung et al. 2008](#)).

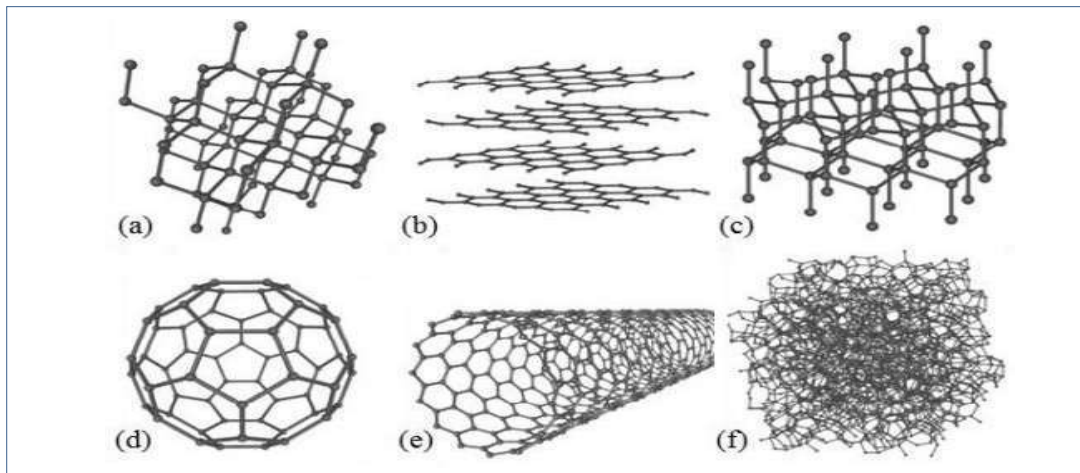


Figure I.14 Différentes formes allotropiques du carbone, (a) diamant, (b) graphite, (c) lonsdaléite, (d)fullerène, (e) nanotube, (f) carbone amorphe ([Stephen Wilson \(dir.\) et Wilson \(dir.\) 2003](#)).

I.5.1. Propriétés du graphène

Le graphène possède des propriétés étonnantes et très avantageuses comparativement aux autres formes du carbone. C'est une feuille unique de carbone à base de graphite. Ce dernier est obtenu par l'empilement de plusieurs feuilles de carbone les unes par-dessus les autres. Nous citons dans ce qui suit, quelques propriétés du graphène.

I.5.1.1. Propriétés optiques

Le graphène est distingué par sa transparence quasi-totale, une monocouche n'absorbe que 2,3 % de la lumière blanche, c'est-à-dire il peut transmettre 97,7 %. Donc, le graphène est un matériau très utile dans le domaine des substrats conducteurs transparents (Bae et al. 2012).

I.5.1.2. Propriétés mécaniques

Le graphène est une feuille très flexible composée des atomes de carbone, ce matériau est particulièrement intéressant pour les applications électroniques portables, notamment pour la production de films conducteurs à base de graphène (Xu et al. 2008). En plus, sa résistance à la rupture est 100 fois plus supérieure à celle d'une couche d'acier de même épaisseur.

I.5.1.3. Propriétés électroniques

Le graphène, communément appelé "semi-conducteur à gap zéro", est un semi-métal avec des porteurs de charge relativement mobiles. Au niveau de Fermi, sa densité électronique est nulle (Morozov et al. 2008). Les électrons du graphène semblent être presque insensibles au désordre et aux interactions électron-électron et ont des parcours libres moyens très longs. Par conséquent, les propriétés sont différentes de ce que l'on trouve dans les métaux et semi-conducteurs habituels (Castro Neto et al. 2009).

I.5.2. Applications du graphène

Le graphène est un matériau fondamental qui possède d'incroyables capacités mécaniques et électriques, il est maintenant appliqué dans divers secteurs tels que la fabrication des batteries rechargeables (Ohkubo et al. 2002) (Fang et al. 2009). Il est aussi utilisé pour la fabrication des super condensateurs, et les panneaux solaires et à combustible (Moreno-Castilla et al. 1995). Le graphène est un matériau efficace pour la conception et le développement de systèmes et de dispositifs photo détecteurs, infrarouges et optoélectroniques (Malard et al. 2009).

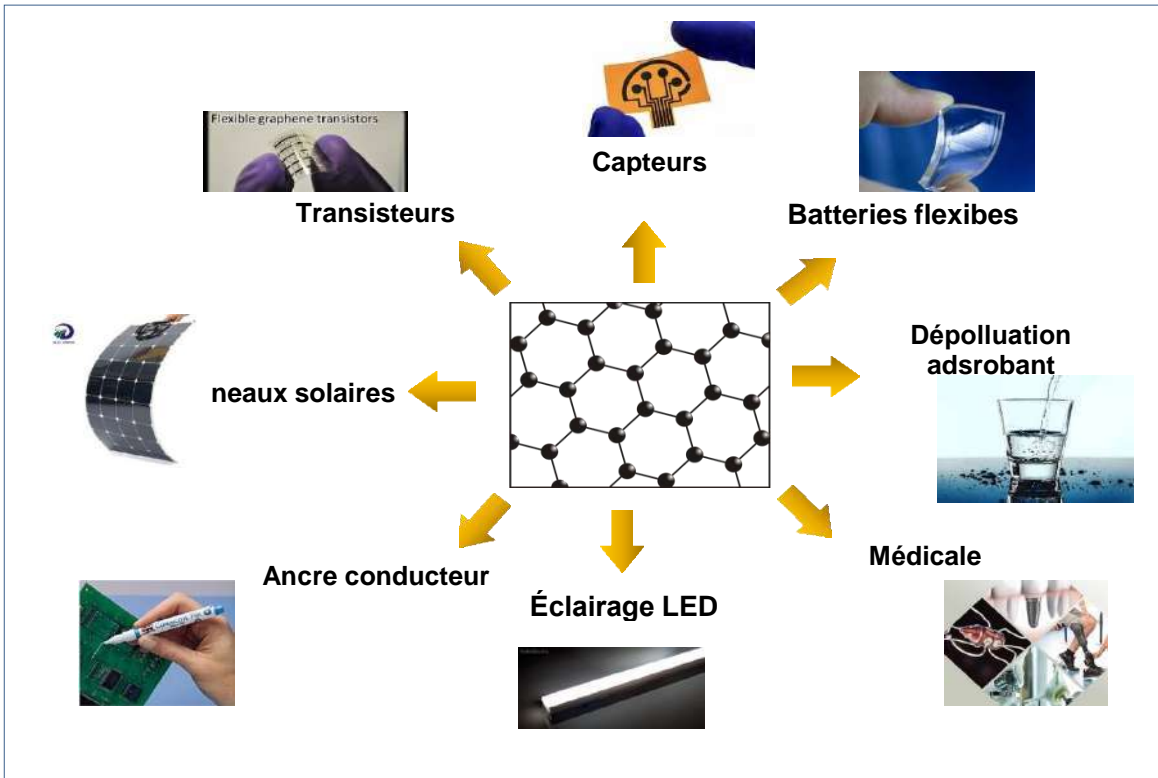


Figure I.15 Schémas descriptif de quelques principales applications du graphène.
I.5.3. Méthodes de préparation du graphène

Divers procédés ont été appliqués pour la synthèse et la préparation du graphène. Dans la plupart des cas, l'oxyde de graphène est fabriqué par deux procédés. Pour l'obtention du graphène, la méthode de l'oxydation par intercalation d'oxydants, la deuxième est l'exfoliation pour séparer les feuilles l'une des autres (Ruiz-García et al. 2014).

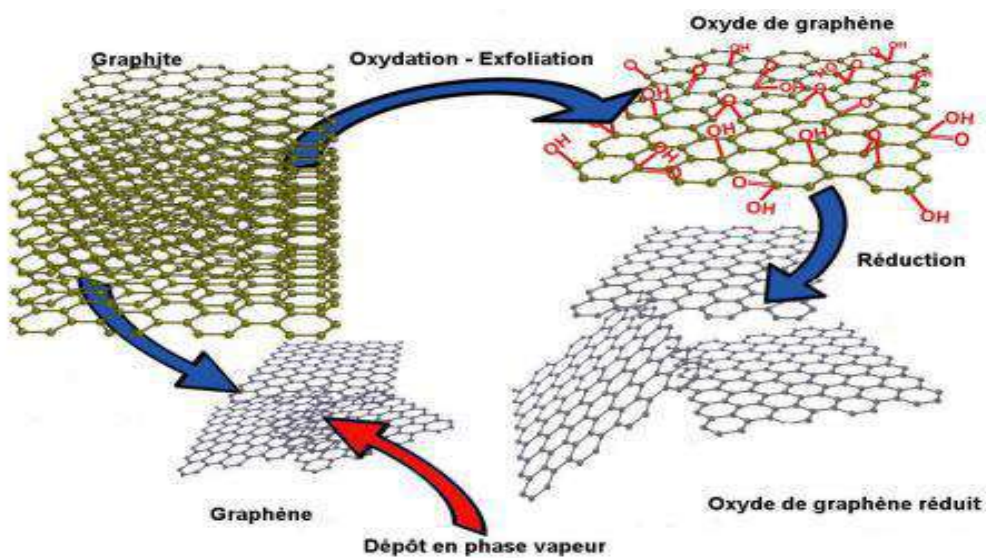


Figure I.16 Représentation schématique du processus de réduction d'oxyde de graphène.

I.5.3.1. Méthodes d'oxydation du graphène

Cette approche chimique consiste à l'oxydation du graphite par traitement acide (Stankovich et al. 2006). Cette méthode est proposée de la première fois par (Hummers, Brodie et Staudenmaier) qui ont conçu les principaux procédés d'oxydation du graphite. La méthode Hummers repose sur le mélange d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium. L'oxyde de graphite s'exfolie facilement dans l'eau en raison de la présence de groupes fonctionnels polaires à la surface (acide carboxylique, époxyde, alcool) ce qui crée un espace entre les feuillets (Hummers et Offeman 1958).

I.5.3.2. Méthodes d'exfoliation micromécanique

La méthode d'exfoliation du graphite consiste à préparer une feuille unique de graphène par fracturation micromécanique du graphite à l'aide de ruban adhésif. Les feuilles sont ensuite collées sur des substrats à base d'oxyde de silicium (Neugebauer et al. 2009).

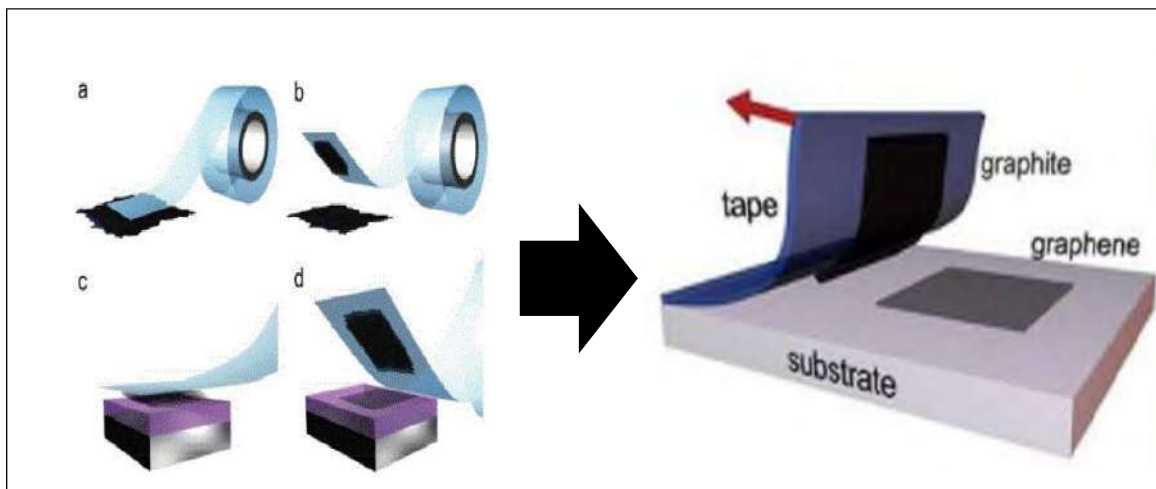


Figure I.17 Étapes de synthèse du graphène à partir de l'exfoliation du graphite avec du scotch (VanMil et al. 2009).

I.5.4. Techniques de réduction de l'oxyde de graphène (Go)

L'oxydation chimique du graphite en oxyde de graphène suivie par le processus de réduction est la méthode couramment utilisée pour la production à grande échelle de graphène ou d'oxyde de graphène réduit (rGO). Pour réduire l'oxyde de graphène, plusieurs méthodes peuvent être appliquées, les approches chimiques, thermiques et électrochimiques ont prouvé leur capacité à réduire l'oxyde de graphène. Certaines procédures vertes basées sur l'utilisation des

extraits naturels ont été récemment appliquées pour réduire l'oxyde de graphène sans utiliser les acides fortes (De Silva et al. 2017). L'inconvénient de quelques méthodes est qu'elles prennent beaucoup de temps et sont difficiles à mettre en œuvre (Park et al. 2015).

I.5.4.1. Réduction chimique de l'oxyde de graphène

La méthode chimique de la réduction de l'oxyde de graphène est l'une des stratégies les plus utilisées pour obtenir du rGO (Mungse et Khatri 2014). La méthode chimique utilise un grand nombre des agents réducteurs pour préparer le rGO, le réducteur le plus utilisé est l'hydrazine (Park et al. 2011). En effet, sa nature toxique est très nocif pour l'environnement ce qui limite son utilisation (Rück-Braun et al. 2013). Plusieurs travaux de recherche récents recommandent fortement l'utilisation des agents réducteurs verts pour la synthèse de rGO.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons la description théorique sur le sujet, le lecteur peut comprendre le contenu et la problématique de notre sujet à travers la définition des principaux mots clefs du sujet. En effet, l'objectif principal consiste à l'amélioration de la performance d'un capteur électrochimique par la préparation d'un nouveau nanocomposites.

Ce chapitre présente une étude bibliographique, où nous avons donné des informations générales sur les capteurs, leur principe de fonctionnement est détaillé. Puis, les méthodes de préparation de l'oxyde de graphène sont discutées avec une description détaillée sur l'avantage de leur utilisation dans le domaine de la détection. Les paramètres analytiques qui déterminent la qualité des capteurs chimiques sont aussi discutés.

Dans ce chapitre, nous avons également fait une étude bibliographique générale sur l'hydroxyde double lamellaire (HDL) en montrant les méthodes de sa fabrication.

I.7. Références

- Bae, Sukang, Sang Jin Kim, Dolly Shin, Jong-Hyun Ahn, et Byung Hee Hong. 2012. « Towards industrial applications of graphene electrodes ». *Physica Scripta* T146:014024. doi: [10.1088/0031-8949/2012/T146/014024](https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014024).
- Bandodkar, Amay J., et Joseph Wang. 2014. « Non-Invasive Wearable Electrochemical Sensors: A Review ». *Trends in Biotechnology* 32(7):363-71. doi: [10.1016/j.tibtech.2014.04.005](https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2014.04.005).
- Bellotto, Maurizio, Bernadette Rebours, Olivier Clause, John Lynch, Dominique Bazin, et Eric Elkaim. 1996. « A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry ». *The Journal of Physical Chemistry* 100(20):8527-34. doi: [10.1021/jp960039j](https://doi.org/10.1021/jp960039j).
- Berry, L., et J. Brunet. 2008. « Oxygen Influence on the Interaction Mechanisms of Ozone on SnO₂ Sensors ». *Sensors and Actuators B: Chemical* 129(1):450-58. doi: [10.1016/j.snb.2007.07.146](https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.146).
- Castro Neto, A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim. 2009. « The Electronic Properties of Graphene ». *Reviews of Modern Physics* 81(1):109-62. doi: [10.1103/RevModPhys.81.109](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109).
- Cavani, F., F. Trifirò, et A. Vaccari. 1991. « Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. ». *Catalysis Today* 11(2):173-301. doi: [10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- Choy, J., S. Choi, J. Oh, et T. Park. 2007. « Clay Minerals and Layered Double Hydroxides for Novel Biological Applications ». *Applied Clay Science* 36(1-3):122-32. doi: [10.1016/j.clay.2006.07.007](https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.007).
- Choy, Jin-Ho, Seo-Young Kwak, Yong-Joo Jeong, et Jong-Sang Park. 2000. « Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors ». *Angewandte Chemie* 39(22):4041-45. doi: [10.1002/1521-3773\(20001117\)39:22<4041::AID-ANIE4041>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001117)39:22<4041::AID-ANIE4041>3.0.CO;2-C).
- Chretien, J., G. Kamarinos, et P. Viktorovitch. 1977. « Capteur magnétique de très grande sensibilité à sonde Schottky ». *Revue de Physique Appliquée* 12(10):1699-1703. doi: [10.1051/rphysap:0197700120100169900](https://doi.org/10.1051/rphysap:0197700120100169900).
- De Silva, K. K. H., H. H. Huang, R. K. Joshi, et M. Yoshimura. 2017. « Chemical Reduction of Graphene Oxide Using Green Reductants ». *Carbon* 119:190-99. doi: [10.1016/j.carbon.2017.04.025](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025).
- Fang, Ming, Kaigang Wang, Hongbin Lu, Yuliang Yang, et Steven Nutt. 2009. « Covalent Polymer Functionalization of Graphene Nanosheets and

Mechanical Properties of Composites ». *Journal of Materials Chemistry* 19(38):7098. doi: [10.1039/b908220d](https://doi.org/10.1039/b908220d).

Franco, Martha, Graciela Castro, Luis Romero, Juan Carlos Regalado, Claudia Huesca- Gómez, Serafín Ramírez, Oscar Pérez-Méndez, Aida Medina, Carlos Posadas- Romero, et Luis F. Montaña. 2003. « Decreased Activity of Lecithin:Cholesterol Acyltransferase and Hepatic Lipase in Chronic Hypothyroid Rats: Implications for

Reverse Cholesterol Transport ». P. 51-56 in *Vascular Biochemistry*, édité par P.Zahradka, J. Wigle, et G. N. Pierce. Boston, MA: Springer US.

Gastuche, M. C., G. Brown, et M. M. Mortland. 1967. « Mixed Magnesium-Aluminium Hydroxides. I. Preparation and Characterization of Compounds Formed in Dialysed Systems ». *Clay Minerals* 7(2):177-92. doi: [10.1180/claymin.1967.007.2.05](https://doi.org/10.1180/claymin.1967.007.2.05).

Géraud, Erwan, Vanessa Prévot, Jaafar Ghanbaja, et Fabrice Leroux. 2006. « Macroscopically Ordered Hydrocalcite-Type Materials Using Self-Assembled Colloidal Crystal Template ». *Chemistry of Materials* 18(2):238-40. doi: [10.1021/cm051770i](https://doi.org/10.1021/cm051770i).

Gu, Qingqing, Fuyi Xu, Buyan-Ochir Orgil, Zaza Khuchua, Undral Munkhsaikhan, Jason N.Johnson, Neely R. Alberson, Joseph F. Pierre, Dennis D. Black, Deli Dong, Jaclyn A.Brennan, Brianna M. Cathey, Igor R. Efimov, Jeffrey A. Towbin, Enkhsaikhan Purevjav, et Lu Lu. 2022. « Systems Genetics Analysis Defines Importance of TMEM43/ LUMA for Cardiac- and Metabolic-Related Pathways ». *Physiological Genomics* 54(1):22-35. doi: [10.1152/physiolgenomics.00066.2021](https://doi.org/10.1152/physiolgenomics.00066.2021).

Hammou, Abdelkader, et Samuel Georges. 2020. *Solid-State Electrochemistry: Essential Course Notes and Solved Exercises*. Cham: Springer International Publishing.

Hulanicki, A., S. Glab, et F. Ingman. 1991. « Chemical Sensors: Definitions and Classification ». *Pure and Applied Chemistry* 63(9):1247-50. doi: [10.1351/pac199163091247](https://doi.org/10.1351/pac199163091247).

Hummers, William S., et Richard E. Offeman. 1958. « Preparation of Graphitic Oxide ». *Journal of the American Chemical Society* 80(6):1339-1339. doi:[10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017).

Jung, Inhwa, Dmitriy Dikin, Sungjin Park, Weiwei Cai, Steven L. Mielke, et Rodney S. Ruoff. 2008. « Effect of Water Vapor on Electrical Properties

- of Individual Reduced Graphene Oxide Sheets ». *The Journal of Physical Chemistry C* 112(51):20264-68. doi: [10.1021/jp807525d](https://doi.org/10.1021/jp807525d).
- Kooli, F. 1997. « Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides ». *Clays and Clay Minerals* 45(1):92-98. doi: [10.1346/CCMN.1997.0450111](https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450111).
- Kuang, Boyan, Hafiz S. Mahmood, Mohammed Z. Quraishi, Willem B. Hoogmoed, Abdul M. Mouazen, et Eldert J. van Henten. 2012. « Sensing Soil Properties in the Laboratory, In Situ, and On-Line ». P. 155-223 in *Advances in Agronomy*. Vol. 114.Elsevier.
- Kwak, Seo-Young, Waltraud M. Kriven, Matthew A. Wallig, et Jin-Ho Choy. 2004. « Inorganic Delivery Vector for Intravenous Injection ». *Biomaterials* 25(28):5995-6001. doi: [10.1016/j.biomaterials.2004.01.056](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.056).
- Kwon, Taehyun., George A. Tsigdinos, et Thomas J. Pinnavaia. 1988. « Pillaring of Layered Double Hydroxides (LDH's) by Polyoxometalate Anions ». *Journal of the American Chemical Society* 110(11):3653-54. doi: [10.1021/ja00219a048](https://doi.org/10.1021/ja00219a048).
- Lakard, Boris, Guillaume Herlem, Sophie Lakard, Alexandros Antoniou, et Bernard Fahys. 2004. « Urea Potentiometric Biosensor Based on Modified Electrodes with Urease Immobilized on Polyethylenimine Films ». *Biosensors and Bioelectronics* 19(12):1641-47. doi: [10.1016/j.bios.2003.12.035](https://doi.org/10.1016/j.bios.2003.12.035).
- Maccà, Carlo. 2004. « Response Time of Ion-Selective Electrodes ». *Analytica Chimica Acta* 512(2):183-90. doi: [10.1016/j.aca.2004.03.010](https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.010).
- Malard, L. M., M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus. 2009. « Raman Spectroscopy in Graphene ». *Physics Reports* 473(5-6):51-87. doi: [10.1016/j.physrep.2009.02.003](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003).
- Martín, M. Jesús Sánchez. 1999. « Glyphosate-Hydrotalcite Interaction as Influenced by pH ». *Clays and Clay Minerals* 47(6):777-83. doi: [10.1346/CCMN.1999.0470613](https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470613).
- Miyata, Shigeo. 1983. « Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds ». *Clays and Clay Minerals* 31(4):305-11. doi: [10.1346/CCMN.1983.0310409](https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409).
- Moreno-Castilla, C., M. A. Ferro-Garcia, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-

Marin, et

J. Rivera-Utrilla. 1995. « Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments ». *Langmuir* 11(11):4386-92. doi: [10.1021/la00011a035](https://doi.org/10.1021/la00011a035).

Morozov, S. V., K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, et

A. K. Geim. 2008. « Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer ». *Physical Review Letters* 100(1):016602. doi: [10.1103/PhysRevLett.100.016602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602).

Mostarih, Rachid, et André de Roy. 2006. « Thermal Behavior of a Zinc–Chromium–Sulfate Lamellar Double Hydroxide Revisited as a Function of Vacuum and Moisture Parameters ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67(5-6):1058-62. doi: [10.1016/j.jpcs.2006.01.026](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.026).

Mousty, C. 2004. « Sensors and Biosensors Based on Clay-Modified Electrodes? New Trends ». *Applied Clay Science* 27(3-4):159-77. doi: [10.1016/j.clay.2004.06.005](https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.06.005).

Mungse, Harshal P., et Om P. Khatri. 2014. « Chemically Functionalized Reduced Graphene Oxide as a Novel Material for Reduction of Friction and Wear ». *The Journal of Physical Chemistry C* 118(26):14394-402. doi: [10.1021/jp5033614](https://doi.org/10.1021/jp5033614).

Neugebauer, P., M. Orlita, C. Faugeras, A. L. Barra, et M. Potemski. 2009. « How Perfect Can Graphene Be? ». *Physical Review Letters* 103(13):136403. doi: [10.1103/PhysRevLett.103.136403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.136403).

Newman, Steven P., et William Jones. 1999. « Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions ». *Journal of Solid State Chemistry* 148(1):26-40. doi: [10.1006/jssc.1999.8330](https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8330).

Ohkubo, Takahiro, Jin Miyawaki, Katsumi Kaneko, Ryong Ryoo, et Nigel A. Seaton. 2002.

« Adsorption Properties of Templated Mesoporous Carbon (CMK-1) for Nitrogen and Supercritical Methane Experiment and GCMC Simulation ». *The Journal of Physical Chemistry B* 106(25):6523-28. doi: [10.1021/jp0200369](https://doi.org/10.1021/jp0200369).

Olf, H. W., L. O. Torres-Dorante, R. Eckelt, et H. Kosslick. 2009. « Comparison of Different Synthesis Routes for Mg–Al Layered Double Hydroxides (LDH): Characterization of

- the Structural Phases and Anion Exchange Properties ». *Applied Clay Science* 43(3-4):459-64. doi: [10.1016/j.clay.2008.10.009](https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.009).
- Park, Gi Dae, Jong Hwa Kim, Yun Ju Choi, et Yun Chan Kang. 2015. « Large-Scale Production of MoO₃-Reduced Graphene Oxide Powders with Superior Lithium Storage Properties by Spray-Drying Process ». *Electrochimica Acta* 173:581-87. doi:[10.1016/j.electacta.2015.05.090](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.090).
- Park, Sungjin, Jinho An, Jeffrey R. Potts, Aruna Velamakanni, Shanthi Murali, et Rodney S. Ruoff. 2011. « Hydrazine-Reduction of Graphite- and Graphene Oxide ». *Carbon* 49(9):3019-23. doi: [10.1016/j.carbon.2011.02.071](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.071).
- Parker, Linda M., Neil B. Milestone, et Roger H. Newman. 1995. « The Use of Hydrotalcite as an Anion Absorbent ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34(4):1196-1202. doi: [10.1021/ie00043a023](https://doi.org/10.1021/ie00043a023).
- Prevot, V., C. Forano, et J. P. Besse. 2005. « Hydrolysis in Polyol: New Route for Hybrid- Layered Double Hydroxides Preparation ». *Chemistry of Materials* 17(26):6695-6701. doi: [10.1021/cm050581x](https://doi.org/10.1021/cm050581x).
- Reichle, W. 1986. « Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite) ». *Solid State Ionics* 22(1):135-41. doi: [10.1016/0167-2738\(86\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90067-6).
- Ren, Lingling, Jing He, D. G. Evans, Xue Duan, et Runyu Ma. 2001. « Some Factors Affecting the Immobilization of Penicillin G Acylase on Calcined Layered Double Hydroxides ». *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16(2):65-71. doi: [10.1016/S1381-1177\(01\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(01)00044-3).
- Román, Soledad San, Gonzalo Nuno Almeida, Margarita del Arco, et Cristina Martín. 2016. « Dexketoprofen and Aceclofenac Release from Layered Double Hydroxide and SBA-15 Ordered Mesoporous Material ». *Applied Clay Science* 121-122:9-16. doi: [10.1016/j.clay.2015.12.006](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.006).
- Rück-Braun, Karola, Michael Åxman Petersen, Fabian Michalik, Andreas Hebert, Daniel Przyrembel, Christopher Weber, Saleh A. Ahmed, Stefan Kowarik, et Martin Weinelt. 2013. « Formation of Carboxy- and Amide-Terminated Alkyl Monolayers on Silicon(111) Investigated by ATR-FTIR, XPS, and X-Ray Scattering: Construction of Photoswitchable Surfaces ». *Langmuir* 29(37):11758-69. doi: [10.1021/la402068d](https://doi.org/10.1021/la402068d).
- Ruiz-García, Cristina, Margarita Darder, Pilar Aranda, et Eduardo Ruiz-Hitzky. 2014.

- « Toward a Green Way for the Chemical Production of Supported Graphenes Using Porous Solids ». *J. Mater. Chem. A* 2(7):2009-17. doi: [10.1039/C3TA13716C](https://doi.org/10.1039/C3TA13716C).
- Segni, Rachid. 2005. « Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6] \cdot [X_n 1/n \cdot xH_2O]$ avec $M=Al, Fe, et Sc$ et $X=SO_4, CrO_4, V_2O_7$ et SiO_3 ». phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Stankovich, Sasha, Richard D. Piner, Xinqi Chen, Nianqiang Wu, SonBinh T. Nguyen, et Rodney S. Ruoff. 2006. « Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via The Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(Sodium 4- Styrenesulfonate) ». *J. Mater. Chem.* 16(2):155-58. doi: [10.1039/B512799H](https://doi.org/10.1039/B512799H).
- Stephen Wilson (dir.), et Stephen Wilson (dir.). 2003. *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Taibi, M., S. Ammar, F. Schoenstein, N. Jouini, F. Fiévet, T. Chauveau, et J. M. Greneche. 2008. « Powder and Film of Nickel and Iron-Layered Double Hydroxide: Elaboration in Polyol Medium and Characterization ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69(5-6):1052-55. doi: [10.1016/j.jpcs.2007.10.115](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.115).
- Taylor, H. F. W. 1973. « Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals ». *Mineralogical Magazine* 39(304):377-89. doi: [10.1180/minmag.1973.039.304.01](https://doi.org/10.1180/minmag.1973.039.304.01).
- Toraishi, T., S. Nagasaki, et S. Tanaka. 2002. « Adsorption Behavior of IO_3^- by CO_3^{2-} and NO_3^- -Hydrotalcite ». *Applied Clay Science* 22(1-2):17-23. doi: [10.1016/S0169-1317\(02\)00108-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00108-4).
- Tripathi, Vijay Shyam, Vivek Babu Kandimalla, et Huangxian Ju. 2006. « Amperometric Biosensor for Hydrogen Peroxide Based on Ferrocene-Bovine Serum Albumin and Multiwall Carbon Nanotube Modified Ormosil Composite ». *Biosensors and Bioelectronics* 21(8):1529-35. doi: [10.1016/j.bios.2005.07.006](https://doi.org/10.1016/j.bios.2005.07.006).
- Vaccari, A. 1999. « Clays and Catalysis: A Promising Future ». *Applied Clay Science* 14(4):161-98. doi: [10.1016/S0169-1317\(98\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00058-1).
- VanMil, Brenda L., Rachael L. Myers-Ward, Joseph L. Tedesco, Charles R. Eddy, Glenn G. Jernigan, James C. Culbertson, Paul M. Campbell, J. M. McCrate, S. A. Kitt, et D. Kurt Gaskill. 2009. « Graphene Formation on

SiC Substrates ». *Materials Science Forum* 615-617:211-14. doi: [10.4028/www.scientific.net/MSF.615-617.211](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.615-617.211).

Vaysse, Christophe, Liliane Guerlou-Demourgues, Alain Demourgues, Florian Lazartigues, David Fertier, et Claude Delmas. 2002. « New (Ni, Co)-based layered double hydroxides with intercalated oxometalate (Mo, W) species, obtained by chimie douce reactions Electronic supplementary information (ESI) available: parameters obtained after refinement of the EXAFS data at the Ni and Mo K-edges for LDH0.30(Mo) (Table S1) and parameters obtained after refinement of the EXAFS data at the W L(III)-edge for LDH0.30(W) (Table S2). See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b1/b107791k/> ». *Journal of Materials Chemistry* 12(4):1035-43. doi: [10.1039/b107791k](https://doi.org/10.1039/b107791k).

Vial, Jérôme, et Alain Jardy. 1999. « Experimental Comparison of the Different Approaches To Estimate LOD and LOQ of an HPLC Method ». *Analytical Chemistry* 71(14):2672-77. doi: [10.1021/ac981179n](https://doi.org/10.1021/ac981179n).

Williams, Gareth R., et Dermot O'Hare. 2006. « Towards Understanding, Control and Application of Layered Double Hydroxide Chemistry ». *Journal of Materials Chemistry* 16(30):3065. doi: [10.1039/b604895a](https://doi.org/10.1039/b604895a).

Xu, Yuxi, Hua Bai, Gewu Lu, Chun Li, et Gaoquan Shi. 2008. « Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets ». *Journal of the American Chemical Society* 130(18):5856-57. doi: [10.1021/ja800745y](https://doi.org/10.1021/ja800745y).

Zipser, L. 1993. « Selectivity of Sensor Systems ». *Sensors and Actuators A: Physical* 37-38:286-89. doi: [10.1016/0924-4247\(93\)80048-L](https://doi.org/10.1016/0924-4247(93)80048-L).

Chapitre II : Synthèse du nanocomposites à base de (HDL)/ (rGO)

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats obtenus à partir de l'étude de l'effet des nanocomposites sur l'amélioration des performances des capteurs sont présentés. L'oxyde de graphène (GO) utilisé dans ce travail a été préparé par la méthode de Hummers modifiée (Hummers et Offeman 1958). Ensuite, la méthode de réduction de l'oxyde de graphène est effectuée par l'extrait de plante. Le dioxyde a été préparé par une simple méthode de précipitation chimique.

L'objectif de ce travail est de préparer un nouveau nanocomposites à base de (HDL/rGO) pour améliorer les performances analytiques du capteur pour la détection de PCP.

II.2. Matériels Utilisé

- Bécher. ▪Pipette. ▪Éprouvette graduée. ▪Papiers filtres.
- Nickel(II) -nitrat-Hexahydrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Plante d' Artémise.
- Sulfate de cuivre(II) CuSO_4 .
- Cobalteuse nitrate Hexahydrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- L'oxyde du graphène rGO.
- Eau distillée.

II.2.1. Synthèse de la structure d'Hydroxyde double lamellaire (HDL)

La produit est préparé en dissolvant 0.145 g ($\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 50 ml d'eau distillée avec des gouttes de solution NaOH (C=0.1mol/l) pour régler le pH à 10 et 0.118 g de ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 50 ml d'eau distillée en ajoutant des gouttes de solution NaOH(C=0.1mol/l) pour régler le pH(pH=10) Les deux solutions ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été versées dans un Bécher de 100 ml doucement sous agitation pendant 16 h à Température $T=90\text{ C}^\circ$.

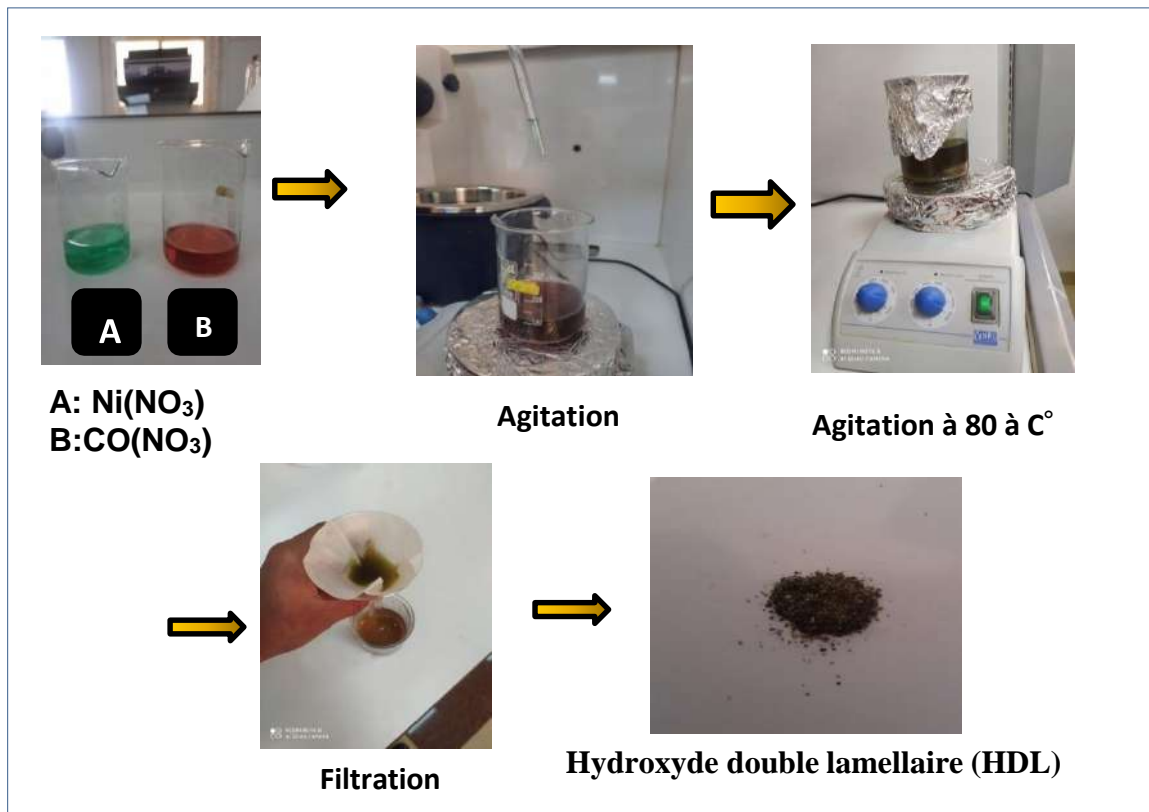


Figure II.1 Étapes de préparation d'Hydroxyde double lamellaire (HDL).

II.2.2. Méthode de réduction de l'oxyde du graphène rGO

Pour réduire l'oxyde graphène(rGO), on prépare un extrait de plante verte (*Artémisia*) en mettant 30 g d'*Artémisia* dans 300 ml d'eau distillée sous chauffage et on mélange pendant 15 minutes. Puis, on laisse la solution à 25 °C pendant 72 h, ensuite on filtre la solution avec du papier filtre et on ajoute 160 mg de CuSO₄ et 30 mg de Go dans un volume de 20 ml de l'extrait obtenu.

Puis, on chauffe le mélange de la solution pendant 30 minutes à 80 °C pour obtenir le composite à base d'oxyde de cuivre et d'oxyde de graphène réduit (CuO/rGO). Ensuite on filtre la solution puis on lave trois fois la quantité obtenue par de l'eau distillée pour éliminer les impuretés jusqu'à ce que la valeur du pH soit 7. Le produit final est séché à une température de 25°C avant son utilisation.

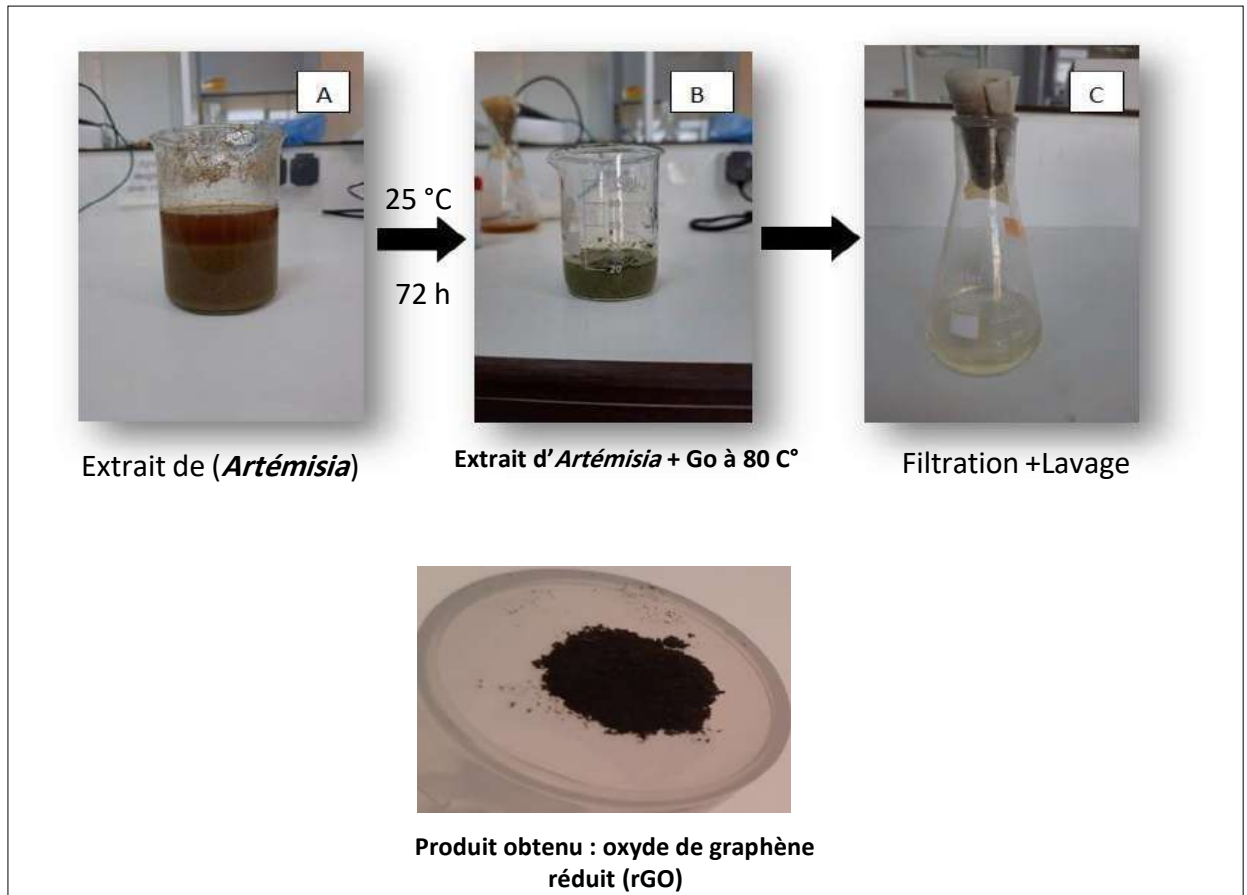


Figure II.2 Étapes de préparation de l'oxyde de graphène réduit par un extrait de plante d'*Artémisia*.

A) Extrait de (*Artémisia*). **B)** Extrait d'*Artémisia* + Go à 80 C°. **C)** Filtration +Lavage. **D)**oxyde de graphèneréduit (rGO)

II.3. Généralités sur le pentachlorophénol (PCP)

Le pentachlorophénol est un fongicide de la famille des organochlorés. Les principales sources de pentachlorophénol se trouvent dans les sites de traitement du bois, dans certains boistraités, bois de charpentes, lambris, poutres, supports de bardages, planchers. Les cuirs et les tissus peuvent en contenir mais à un degré moindre ainsi que les colles de papier (Subramanian et al. 2010).

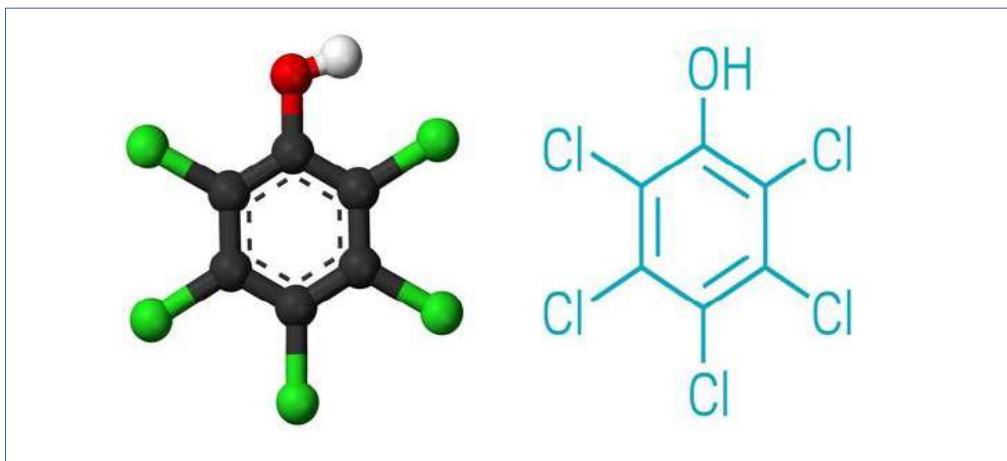


Figure II.3 Formule chimique de pentachlorophénol (PCP) (Crosby 1981).

II.3.1. Caractéristiques du pentachlorophénol

Ses caractéristiques physico-chimiques en font une molécule modèle pour l'étude du comportement des molécules ionisables (acide faible) dans les sols et déchets.

Tableaux. II.1. Caractéristiques physico-chimiques du pentachlorophénol.

Caractéristiques	Pentachlorophénol	
Masse moléculaire (g / mol)	266,3	(Martins 1993)
Point de fusion (° C) sous Patm	191	
Point d'ébullition (° C) sous Patm	309	
Densité (T = 20 ° C) (g / cm ³)	1,78	
Pression de vapeur (mm Hg) 20 ° C	1,7.10 ¹⁵	
Solubilité S dans l'eau pure (mg / L) :		
0 ° C	2	(Crosby 1981)
20 ° C	14	
30 ° C	20	
Constante de dissociation : $pK_a(T = 20 ° C)$	5,9 4,75	(Schellenberg, Leuenberger, et Schwarzenbach 1984)
Coefficients de partage (T = 20 ° C)		
pK_{ow}	4,07-5,0	(Verschueren 1985)
pK_{oc}	2,95-4,52	
pK_{oc} Pour : ph =4	4,3	
: ph =5	4,0	
Pour : ph =6	3,0	
Pour : ph > 7	2,6	

II.3.2. Préparation des solutions

II.3.2.1. Solution électrolytique à base de phosphate (solution tampon)

Le produit est préparé en dissolvant mono sodium de phosphate (Na_2HPO_4) d'une masse de 7.38 g ($M=119.98g/mol$) et le disodium de phosphate (Na_2HPO_4) d'une masse de 13.81g de. $12H_2O$ ($M=358g/mol$) dans 1 litre d'eau distillée avec des gouttes de solution $NaOH(C=0.1mol/l)$ pour régler le pH à 7.

II.3.2.2. Préparation de pentachlorophénol

Le produit est préparé en dissolvant une masse de 66.5 mg pentachlorophénol (PCP) dans 50 ml d'eau distillée, Le flacon est placé da à ultrasons pendant 15 minutes pour homogénéiser la solution. Ensuite, des solutions diluées de 50 μM jusqu'à 500 μM ont été préparée.

II.4. Montage expérimental

II.4.1. Dispositif électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique (**Figure II.4**) est composé d'une cellule électrochimique, à trois électrodes : l'électrode de référence (ER), une contre électrode (CE) et une électrode de travail (ET). Les différentes électrodes sont reliées à un potentiostat Galvanostat piloté par ordinateur.

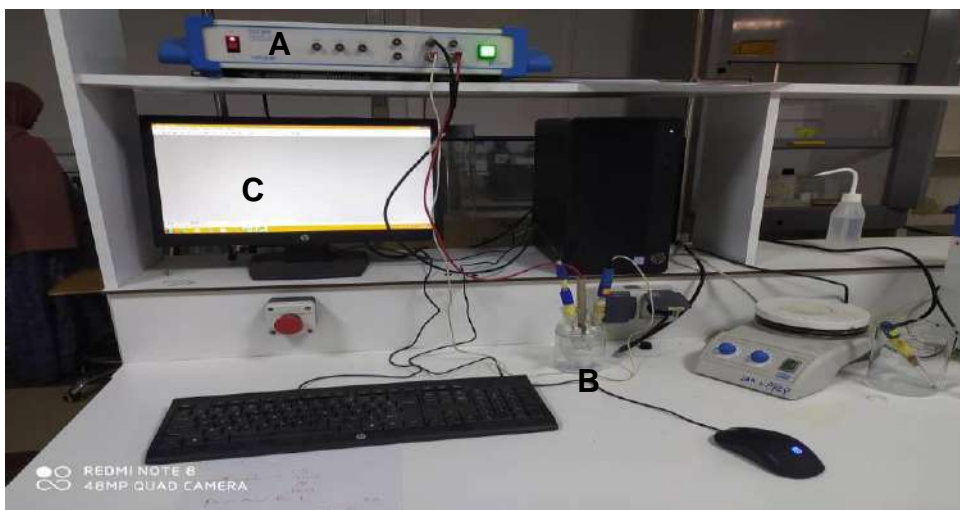


Figure II.4 Dispositif expérimental pour les mesures voltampérométriques.
A) Voltalab. B) Cellule électrochimique.
C)Écran pour la lecture.

II.4.2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée au cours de ce travail est constituée de trois électrodes comme est montré dans la Figure.

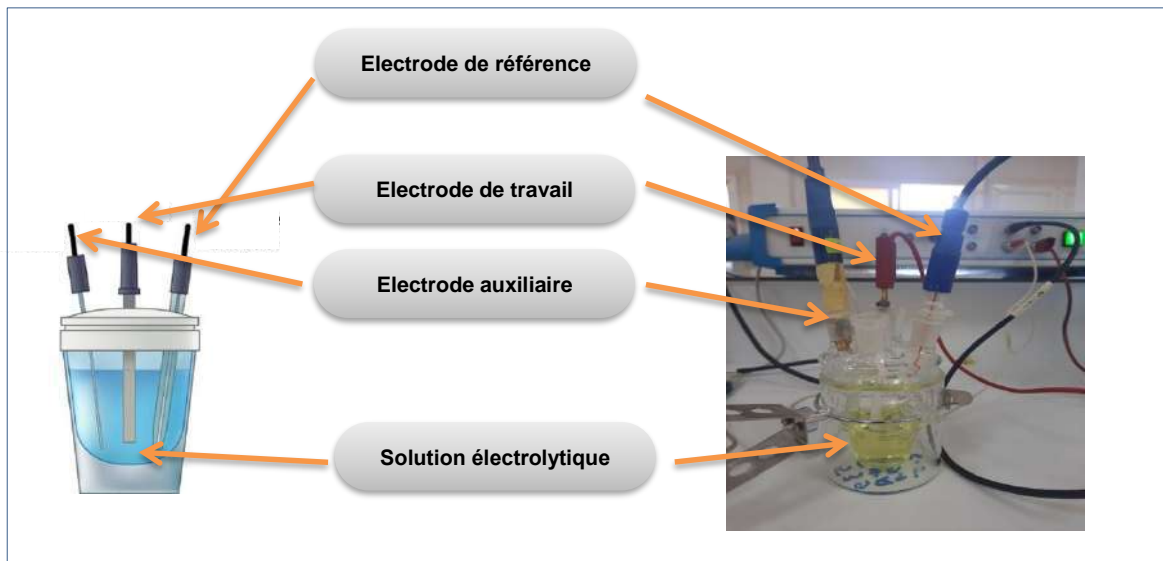


Figure II.5 Schéma Cellule électrochimique à trois électrodes pour les mesures voltampérométriques.

II.4.3. Electrode de référence

Toutes les mesures de potentiel sont prises par rapport à l'électrode d'argent chlorure d'argent Ag/AgCl saturée de KCl. Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène(ENH) est égal à 0,22 V (Montagné et Tillard 2013).

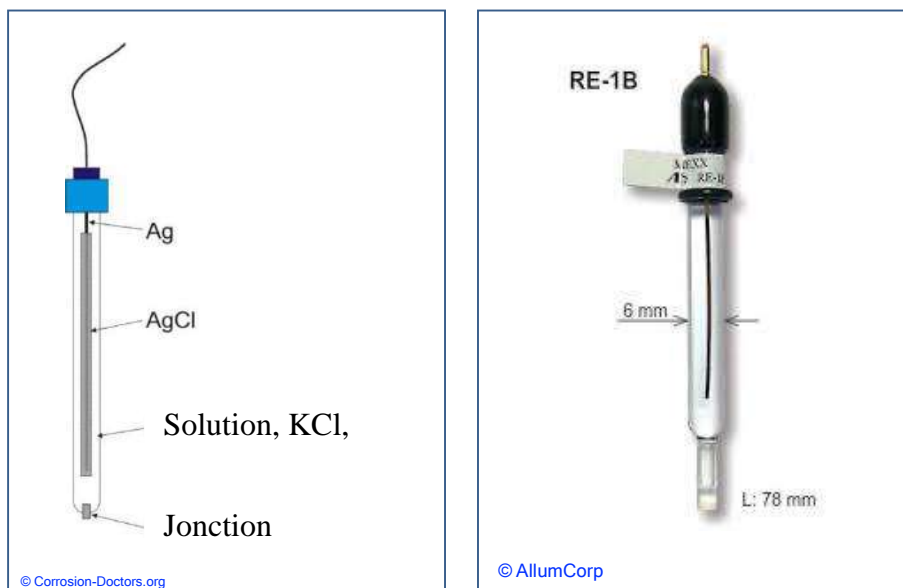


Figure II.6 Photos de l'électrode de référence à base de Ag/AgCl commercialisée utilisée pour les mesures électrochimiques

II.4.4. Electrode auxiliaire

Nous avons utilisé un fil de platine comme contre électrode de 0,34 mm de diamètre et de 10 mm de longueur. Cette électrode a été constituée d'un fil de platine qui a été soudé à un tube dans lequel un fil de cuivre et quelques gouttes de mercure servent de conducteur électronique.



Figure II.7 Photos de l'électrode auxiliaire commercialisé.

II.4.5. Electrode de travail

L'électrode de travail est modifiée par un dépôt d'oxyde de graphène qui est réduit d'un extrait (3 μ l) après séchage, un autre volume (3 μ l) de dépôt de HDL après séchage.



Figure II.8 Schéma de l'électrode de travail élaborée au laboratoire.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériel utilisé pour la préparation du capteur à base de (HDL)/ (rGO). La méthode de synthèse de la structure d'Hydroxyde double lamellaire (HDL) est décrite en détail où chaque étape est expliquée.

Aussi, ce chapitre présente les étapes de la préparation du composé rGO-CuO où l'étape de la réduction de l'oxyde de graphène (Go) est effectuée simultanément par une méthode verte utilisant la plante *Artémisia*. Aussi, les étapes de la préparation des solutions ainsi que les dispositifs électrochimiques sont montrées et discutées à la fin de ce chapitre.

II.6. Références

- Crosby, D. G. 1981. « Environmental Chemistry of Pentachlorophenol ». *Pure and Applied Chemistry* 53(5):1051-80. doi: [10.1351/pac198153051051](https://doi.org/10.1351/pac198153051051).
- Hummers, William S., et Richard E. Offeman. 1958. « Preparation of Graphitic Oxide ». *Journal of the American Chemical Society* 80(6):1339-1339. doi:[10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017).
- Martins, Joao. 1993. « Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols : application au transfert du pentachlorophénol en colonnes ». thesis, Grenoble 1.
- Montagné, Pierre, et Monique Tillard. 2013. « Alliages intermétalliques du magnésium, anodes pour MAFC ? » édité par J. Chone, J.-D. Guerin, et P. Quaegebeur. *MATEC Web of Conferences* 7:01008. doi: [10.1051/mateconf/20130701008](https://doi.org/10.1051/mateconf/20130701008).
- Schellenberg, Kurt., Christian. Leuenberger, et Rene P. Schwarzenbach. 1984. « Sorption of Chlorinated Phenols by Natural Sediments and Aquifer Materials ». *Environmental Science & Technology* 18(9):652-57. doi: [10.1021/es00127a005](https://doi.org/10.1021/es00127a005).
- Subramanian, Bhargavi, Vasudevan Namboodiri, Amid P. Khodadoust, et Dionysios D. Dionysiou. 2010. « Extraction of Pentachlorophenol from Soils Using Environmentally Benign Lactic Acid Solutions ». *Journal of Hazardous Materials* 174(1-3):263-69. doi: [10.1016/j.jhazmat.2009.09.046](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.046).
- Verschueren, Karel. 1985. « Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals ». *Soil Science* 139(4):376.

Chapitre III : Préparation du capteur à base de HDL/rGO/AuE pour la détection du Pentachlorophénol

III.1. Introduction

La contamination de l'environnement par des substances chimiques est un acte indésirable qui nécessite une lutte quotidienne pour préserver l'écosystèmes (Michalskiet Ficek 2016). Les polluants qui se trouvent aux effluents liquides sont plus dangereux à cause de leur aptitude à traverser la nappe des eaux potables. Parmi ses substances, les chlorophénols sont des composés organiques très toxiques, incolores, faiblement acides dans lesquels un ou plusieurs des atomes d'hydrogène attachés au noyau benzénique du phénol ont été remplacés par des atomes de chlore (Zada et al. 2021). L'évaluation quantitative de cette substance chimique par les appareils d'analyse nécessite un processus un peu long où l'échantillon doit être prélevé pour l'analyser au laboratoire. Souvent, l'intervention dans le site en temps réel est très importante pour assurer une évaluation très fiable de la contamination par les substances chimiques très toxiques.

L'utilisation des capteurs électrochimiques offre la possibilité de réaliser des mesures sur sites et en temps réel sans besoin de déplacer l'échantillon au site contaminé. Ces outils sont moins chers, parfois jetable et miniaturisé, facile à mise en œuvre et offrent des mesures très rapidement (Wang 2007). Le capteur électrochimique est très sélectif à la détection de la substance pour laquelle il a été développé (Özcan, Hamid, et Özcan 2021). Il se compose d'un transducteur et une couche sensible à la détection préparée par des matériaux nano composites choisi selon leurs propriétés catalytiques.

Dans ce travail, un capteur à base de HDL/rGO/AuE a été préparé pour la détection du pentachlorophénol. Les propriétés physiques et chimiques d'assemblages organométalliques à base d'hydroxyde double lamellaire (HDL) et d'oxyde de graphène réduit (rGO) ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Zhou et al. 2006). La caractérisation de la morphologie est réalisée par spectroscopie de fluorescence X (XRF) pour confirmer la présence de Cu dans rGO et la présence du Nickel et du Cobalt dans le composé HDL (Shackley 2018). La deuxième partie est la caractérisation électrochimique pour optimiser les paramètres analytiques du capteur basé sur

(HDL/rGO/AuE) et d'évaluer sa performance pour la détection du pentachlorophénol (PCP) (Yuan et al. 2013).

III.2. Caractérisation du nano composites

III.2.1. Caractérisation physico – chimique

Une analyse par microscopie à balayage électronique (SEM) a été réalisée sur l'oxyde de graphène réduit (rGO) par un extrait de plane verte (*Artémisia*) et del'hydroxyde à double lamellaire (HDL) pour vérifier la morphologie.

III.2.1.1. Analyse de la morphologie d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

La (Figure III.1) montre des images de microscopie électronique à balayage (SEM) de la structure métallo-organique (HLD). Les résultats obtenus montrent la répartition homogène des molécules d'hydroxyde double lamellaire. La morphologie des HDL est une structure tridimensionnelle et poreuse, pleines de cavité ce qui donne au nano composite plus de surface catalytique. Ainsi le nano composite a une structure qui facilite la diffusion d'espèces électriquement actives. De plus, cette plateforme est dispersée de manière très homogène à la surface de l'électrode poreuse ce qui facilite le transfert du matériau vers les espèces électro-actives.

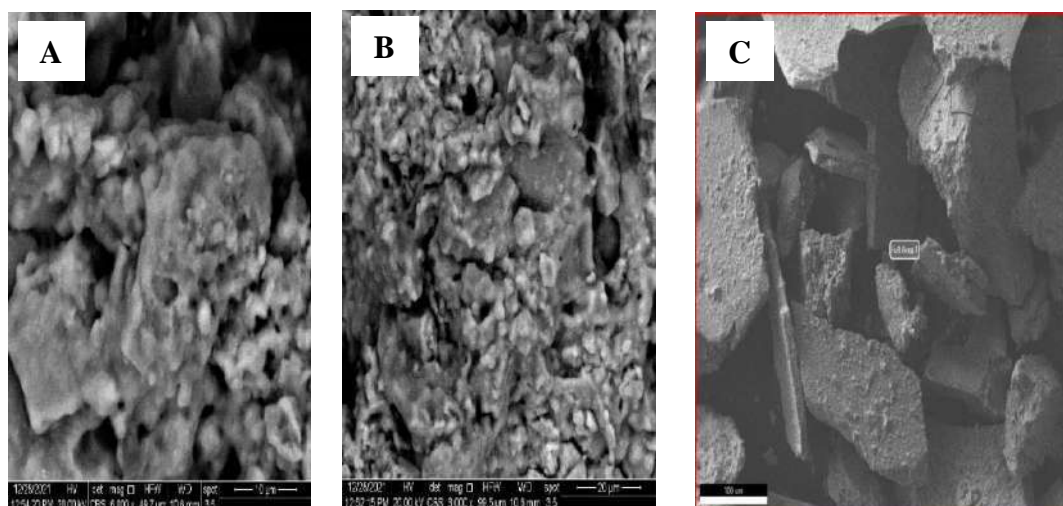


Figure III.1 Analyse par microscope électronique à balayage d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

A) 10µm. B) 20µm. C) 100µm.

III.2.1.2. Morphologie de l'oxyde de graphène réduit

La (Figure III.2) ci-dessous représente la morphologie de l'oxyde de graphène réduit (rGO) par un extrait de plante verte (*Artémisia*). Cette image montre que le rGO obtenu est de forme de feuilles réparties de manière aléatoire sur toute la surface de l'électrode avec une structure tridimensionnelle.

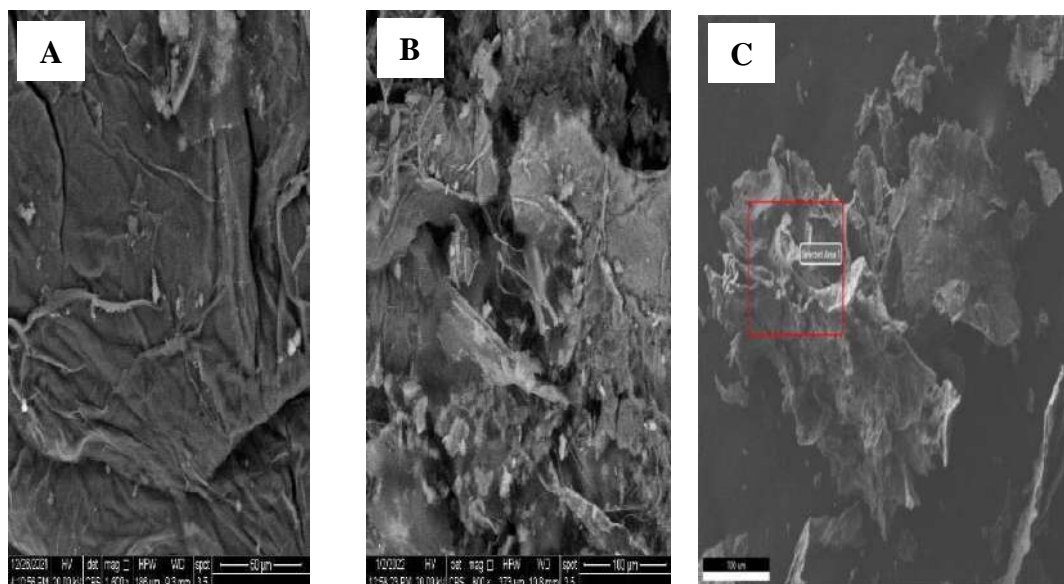


Figure III.2 Analyse par microscope électronique à balayage de l'oxyde de graphène réduit.

A) 50µm. B)100µm. C)100µm.

III.2.1.3. Caractérisation par la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) de l'oxyde graphène réduit (rGO)

L'analyse par fluorescence des rayons X (FRX) a également été réalisée pour confirmer la présence de sulfate de cuivre dans le composé de l'oxyde de graphène réduit (Figure III.3). On remarque un pic très intense de 170Å d'une énergie de 8 KeV dû à la présence du sulfate de cuivre. Un autre pic de sulfate de cuivre moins intense également trouvé à 9 KeV et la présence des pics de très faible intensité d'autres métaux le Fer (Fe), et le cobalt (Co).

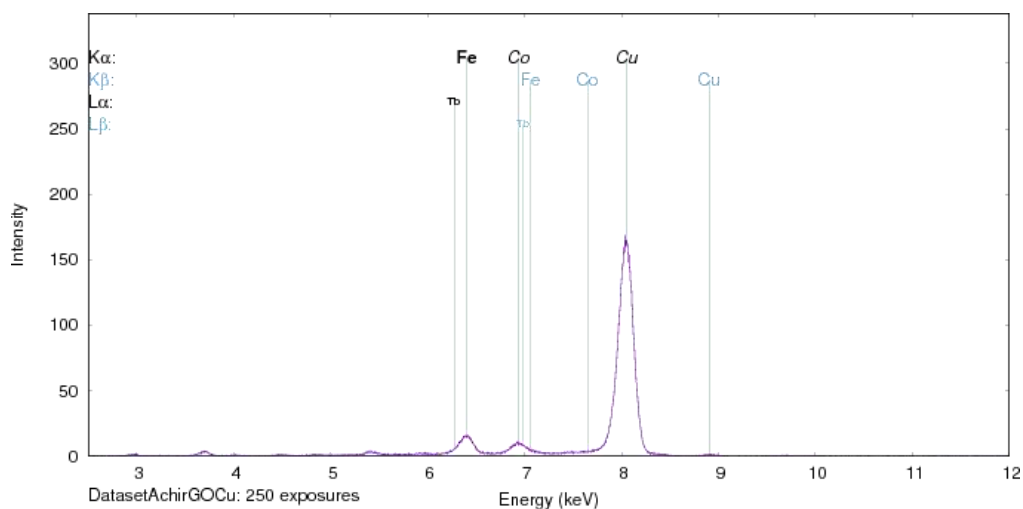


Figure III.3 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) de l'oxyde graphène réduit.

III.2.1.4. Caractérisation par la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Une analyse excessive des rayons X (FRX) a également été réalisée pour confirmer la présence de nickel et de cobalt dans le composé (**Figure III.4**). Nous remarquons un pic très intense de 170 degrés d'énergie de 6,8 KeV en raison de la présence de cobalt. Un autre pic appartient à la présence du nickel d'intensité moindre à 7,4 KeV et la présence d'autres pics de très faible intensité attribués à la présence ducobalt et du nickel ce qui indique que le composé organométallique synthétisé dans cetravail est à base de l'oxyde de cobalt et nickels.

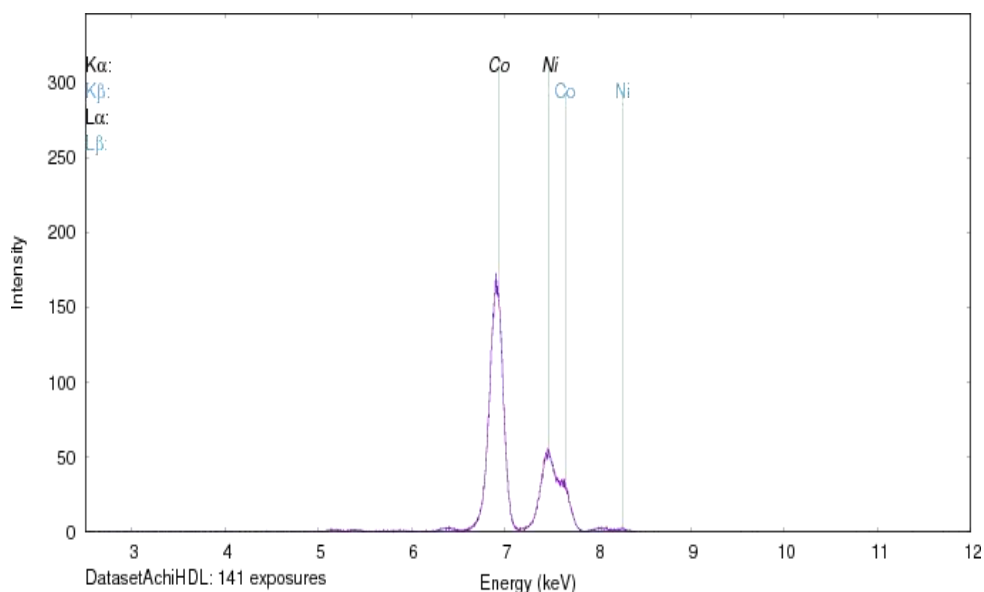


Figure III.4 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

III.2.2. Caractérisation électrochimique

III.2.2.1. Caractérisation électrochimique des électrodes modifiées

Le comportement électrochimique de l'électrode d'Or (AuE) modifiée par les composites synthésés est étudié par la méthode des voltammères 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 de phosphate (PBS) de pH est égale à 7 et la vitesse de balayage est fixée à 50 mV/s en présence de 50 μM de pentachlorophénol sur l'électrode d'Or (AuE), HDL/ rGO(Cu)/AuE. On observe un pic à 300V obtenu en utilisant l'électrode d'Or non modifiée. L'utilisation de l'électrode d'Or modifiée par la nanocomposites (HDL)/ (rGO) la surface de l'électrode d'Or (AuE) améliore la réponse en courant. Cette amélioration est due aux propriétés conductrices de ce matériau qui improuve la conductivité et le transfert rapide des électrons à la surface de l'électrode.

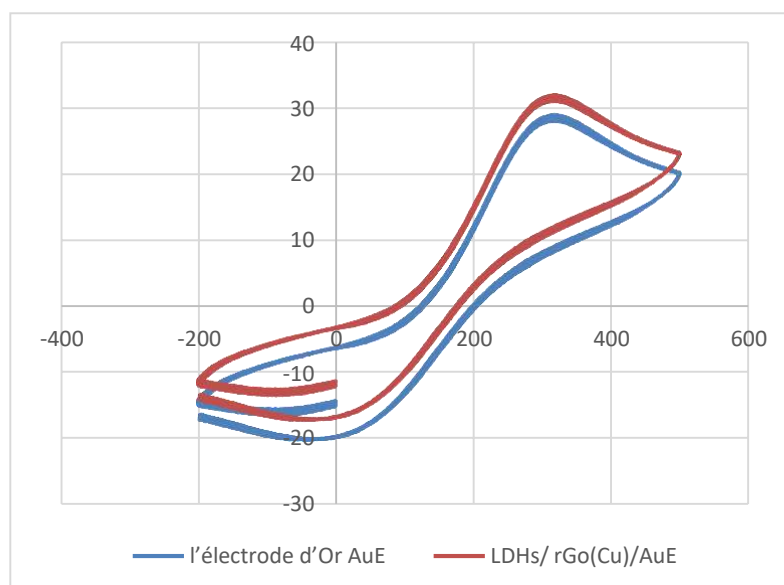


Figure III.5 Voltammogrammes cycliques de l'électrode d'Or AuE (ligne rouge), et de l'électrode modifiée, HDL/rGO(Cu)/AuE (ligne bleue), $V = 50 \text{ mV/s}$, $\text{pH} = 7$, solution tampon (0.1M).

III.2.2.2. Influence de la vitesse de balayage sur la réponse du capteur

La (**Figure III.6.A**) montre la réponse électrochimique d'un capteur à base de HDL/rGO/AuE pour détecter le PCP par la technique de voltammères cycliques. La courbe montre la variation de la vitesse de balayage en fonction de l'intensité du courant. L'étude de la cinétique électrochimique est effectuée en présence de 100 μM de PCP.

La plage de vitesse de rotation spécifique est de 20 à 80 mV/sec., comme on peut le voir, l'augmentation du courant d'oxydation du PCP est linéaire avec l'augmentation de la vitesse de balayage. De plus, nous avons varié la vitesse de balayage (v) de 20 à 80 mV/s. Comme on peut le voir, les courbes de linéarité augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage, indiquant que la réduction électrochimique du PCP agissant sur la surface de l'électrode est contrôlé par le processus de l'adsorption.

La (Figure III.6.B) montre clairement cette linéarité, qui s'exprime par l'équation ($y = 0,0345x + 0,7$) avec un facteur de corrélation de ($R^2 = 0,9888$). Comme on peut le voir, l' I_{pa} variait linéairement avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les équations d'étalonnage linéaire étaient $I_{pa} = 0,0345x + 0,7$ ($R^2 = 0,9888$).

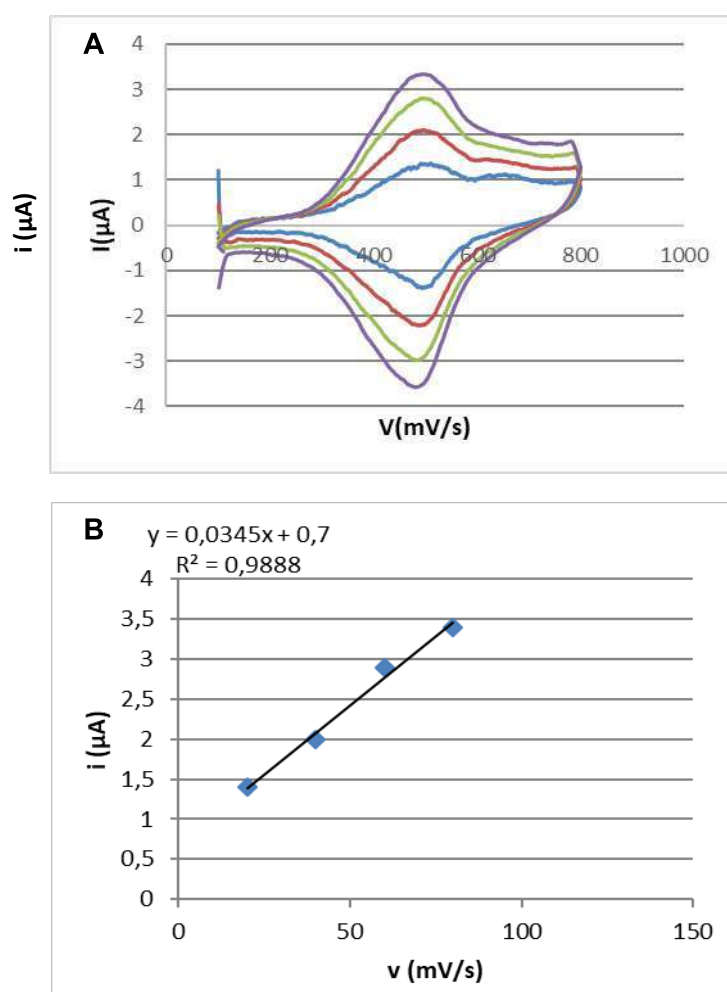


Figure III.6 Réponses électrochimiques du capteur à base de HDL/rGO/AuE. **A)** Courbes du voltamètre Cyclique (CV) de l'oxydation de 100 µM PCP pour différentes vitesses de balayage. **B)** Variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage (PBS 0.1M, pH=7).

III.2.2.3. Détermination de la nature du processus électrochimique

Pour déterminer la phase spécifique du système en question, nous traçons le graphique reliant le courant ou le potentiel en fonction de la vitesse de balayage. Étant donné que la forme du tracé de la racine carrée des vitesses de balayage ($V^{1/2}$) en fonction du courant obtenu est parfaitement valable pour ($y = 0,4613x - 0,7448$) avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9826$), en observant le (Figure III.7), nous voyons les points sur une forme linéaire donc peut conclure que le système qui contrôle le processus global est un système de diffusion.

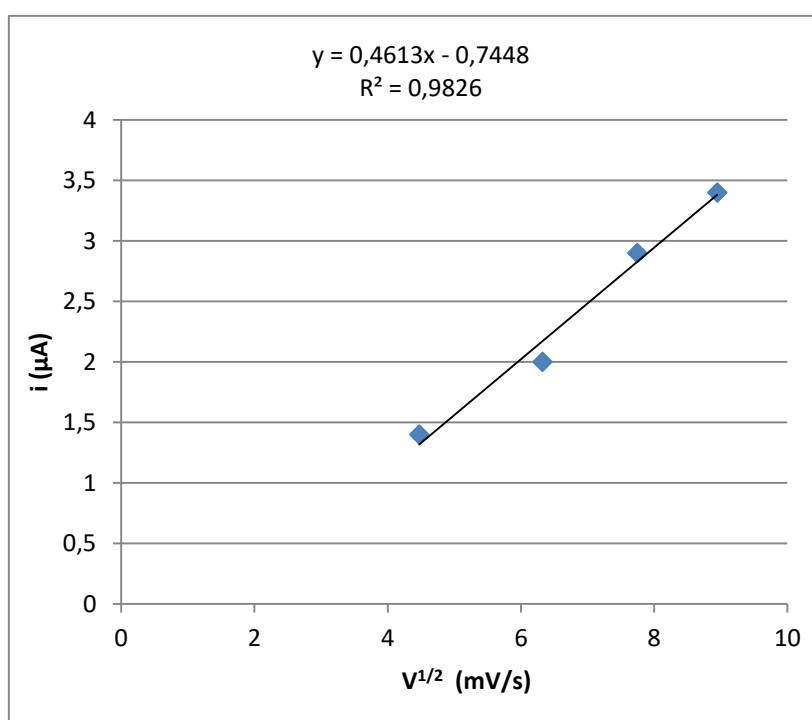


Figure III.7 Variation de l'intensité du courant en fonction de $V^{1/2}$ (PBS 0.1M, pH=7).

III.2.2.4. Détermination du nombre des électrons échangés

La (Figure III.8) montre le mécanisme de la réaction d'oxydation PCP. Le tracé de « E_p » en fonction de « $\ln v$ » l' E_p varie de façon linéaire avec « $\ln v$ », la relation linéaire peut être exprimée par « $E_p = -0,024x + 0,6079 \ln v$ ($R^2 = 0,9842$) ». Pour déterminer le nombre d'électrons, nous avons utilisé le modèle de Laviron selon la relation suivante :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln(RTK) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln V$$

Où

K : la constante de vitesse

α : coefficients de transfert de charge

n : nombres de transfert d'électrons

R : constante de gaz parfait (8.31 j/mol. k)

T : la température en Kelvin (298 K)

F : la constante de Faraday (96500 C)

La valeur de la pente de E_p est égale à la formule $(RT/\alpha nF)$ qui est dans notre cas est égale à (0,024). La valeur de α dans le processus de réaction réversible est égale à 1. Donc peut déduire le nombre des électrons « n » calculé qui est égale à « 1 » électron.

$$(RT/\alpha nF) = 0.024 \gg n = \frac{(8.31 \cdot 298)}{(1 \cdot 96500 \cdot 0.024)} \approx 1$$

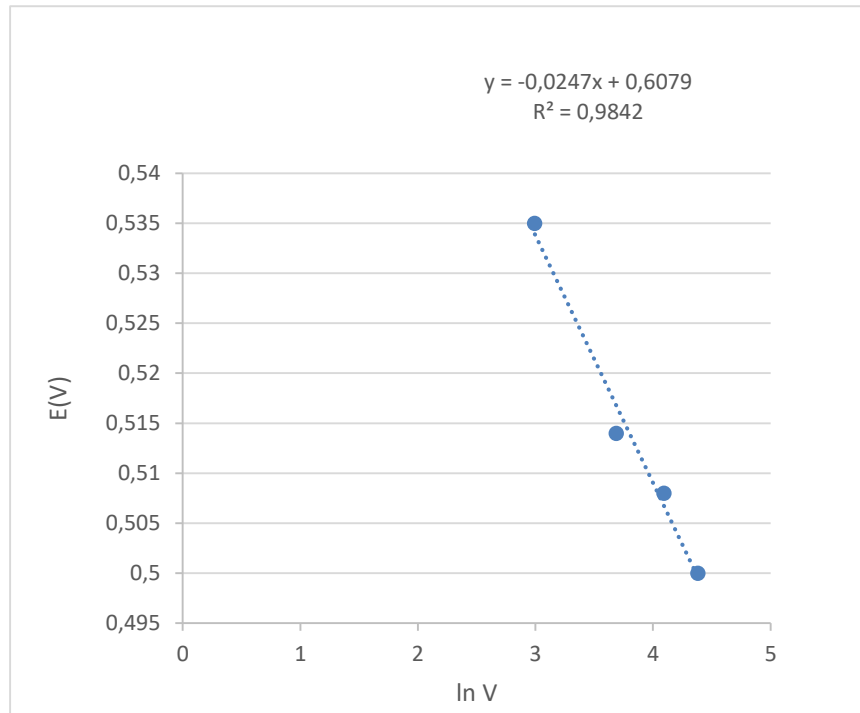


Figure III.8 Variation du potentiel « E_p » en fonction de « $\ln V$ ».

III.2.2.5. Détermination de la nature du processus réagissant le mécanisme de détection

La (Figure III.9) Montre la détection du PCP par la technique du voltamètre (CV) et la courbe de calibration montrant la variation du courant en fonction de la concentration du PCP. Les conditions expérimentales sont fixées de manière que l'électrode modifiée à base de HDL/rGO/AuE donne sa meilleure réponse électrochimique : Les pics d'oxydation augmentent linéairement « $i (\mu\text{A}) = 0,0132 \times (\mu\text{M}) + 0,8626$ ($R^2 = 0,9672$) » avec l'augmentation de l'analyte PCP variant de 10 à 40 μM . La limite de détection et la limite de quantification ont été estimés environ de 25,41 μM et 77,02 μM , respectivement. La sensibilité de capteur a été estimée environ 0,013 $\mu\text{A} / \mu\text{M}$.

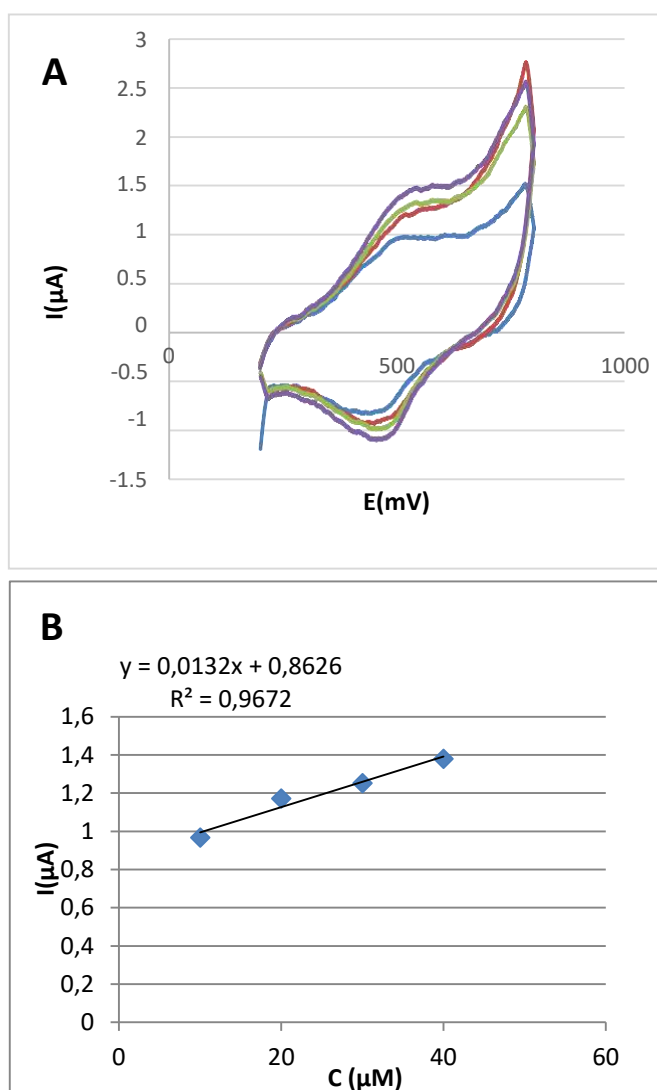


Figure III.9 10 μM (ligne bleue), 20 μM (ligne rouge), 30 μM (ligne verte), 40 μM (ligne violet), $V = 50 \text{ mV/s}$, $\text{pH} = 7$, solution tampon (0.1M). **A.** Réponses électrochimiques du capteur à base de HDL/rGO/AuE par le voltamètre cyclique (CV) de différentes concentrations (10 à 40 μM) de PCP. **B.** Droite de calibration correspondante.

III.2.2.6. Étude de la Stabilité du capteur à base de HDL/rGO/AuE

La (Figure III.10) Montre la réponse électrochimique du capteur à base de HDL/rGO/AuE pour la détection du pentachlorophénol (PCP) en utilisant la technique du voltamètre cyclique. Nous avons fait une étude de stabilité de capteur électrochimique en présence de 100 μM de Pentachlorophénol (PCP). Le taux de la stabilité de la réponse est estimé à 90,1 % par rapport à la réponse de courant initiale, indiquant que HDL/rGO/AuE a une bonne stabilité.

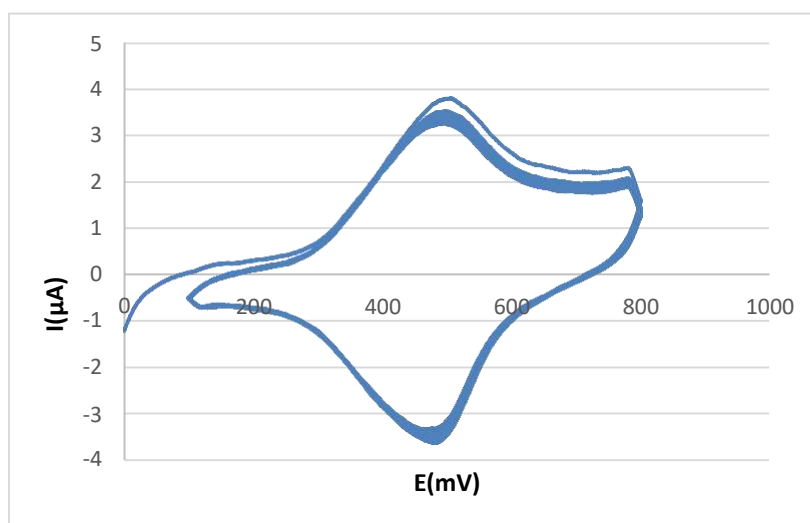


Figure III.10 Voltamètre cyclique de la réponse du capteur test de Stabilité.

Conditionsexpérimentales : pH= 10. Concentration de PCP = 100 μM .

III.2.2.7. Étude de la répétabilité du capteur à base de HDL/rGO/AuE

Pour examiner la répétabilité du capteur préparé à base de HDL/rGO/AuE, des mesures électrochimiques par voltamètre cyclique sont effectuées (Figure III.11). Après une légère variation des pics du courant, la réponse du capteur HDL/rGO/AuE reste pratiquement inchangé. L'électrode a subi des balayages de potentiel successifs entre 800 et 100 mV en présence de 100 μM de Pentachlorophénol (PCP). Après 100 cycles de balayage de potentiel, le courant d'anodique a diminué seulement de 10 %.

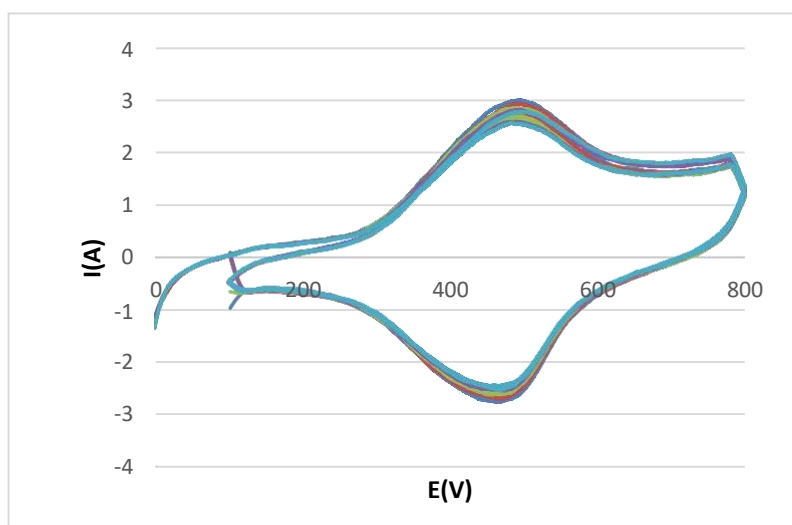


Figure III.11 Voltamètre cyclique de la réponse du capteur : test de répétabilité.

Conditions expérimentales : pH= 10 Concentration de PCP=100 μ M.

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

III.3.1. Calcul de la limite de détection (LOD)

La limite de détection est calculée selon un rapport bruit/signal= 3, la formule suivante :

$$\text{LOD}=3*\text{SD}/\text{Pente}.$$

La limite du capteur à base de HDL/rGO/AuE pour la détection de Pentachlorophénol (PCP) est trouvée est égale à 25,41773 μ M.

III.3.2. Calcul de la limite de quantification (LOQ)

La limite de quantification (LOQ) est calculée selon la formule suivante :LOQ=10*SD/ la pente.

Le LOQ du capteur à base de HDL/rGO/AuE pour la détection de Pentachlorophénol (PCP) est trouvée est égale à 77,02342 μ M.

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

La valeur de la sensibilité du capteur pour la détection de PCP est égale à 13.2nA/ μ M ce paramètre de sensibilité est déterminé à partir de la droite de calibration(**Figure III.10.B**). Ainsi, la gamme de linéarité est trouvée comprise entre 10 et 40 μ M.

Tableau III. 1 Paramètres analytiques du capteur à base de HDL/rGO/AuE pour la détection du Pentachlorophénol (PCP).

Paramètres	Valeur
Limite de détection (μM)	25,41773
Limite de quantification (μM)	77,02342
Gamme de linéarité (μM)	10-40
Sensibilité ($\text{nA}/\mu\text{M}$)	13,2

III.3.4. Comparaison de la performance analytique des capteurs de PCP

Le (**Tableau III.1**) représente une comparaison de la performance du capteur HDL/rGO/AuE réalisé dans ce travail avec les capteurs nouvellement développés pour la détermination du PCP. La plupart des travaux utilisent l'oxyde de graphène réduit (rGO) pour la préparation de leur interface de détection en raison de ses propriétés de transfert d'électrons. A titre d'exemple ([Wang et al. 2020](#)) ont utilisé l'oxyde de graphène combiné avec des particules d'argent (AgNPs-rGO/GCE). Tandis que l'équipe de ([Guo et al. 2010](#)) a préparé un capteur à base MWCNT-EP/GCE. Alors que l'équipe de ([Elçin et al. 2016](#)) utilise un nano composite à base de (LDH/HA)8/ITO capable de déterminer le PCP avec une très faible concentration estimée à $0,0004 \mu\text{M}$.

Tableau III. 2 Comparaison de la performance analytique des capteurs pour la détection du PCP.

Électrode	Technique	Gamme de linéarité (μM)	Limit de détection (μM)	Références
(LDH/HA)8/ITO	DPV	0.001 ~ 0.2	0.0004	(Elçin et al. 2016)
Ag-rGO/GCE	DPV	0.008 ~ 10.0	0.001	(Wang et al. 2020)
CuS/Cs/GCE	CV	1.88-75.0	0.620	(Zou et al. 2013)
MWCNT-EP/GCE	DPV	2 ~ 12	0.80	(Guo et al. 2010)
HDL/rGO/AuE	CV	10 - 40	25,41773	Ce travail

III.4. Conclusion

Le capteur préparé dans ce chapitre est à base d'un nano composite d'hydroxyde à double lamellaire combiné avec l'oxyde de graphène réduit (rGO) déposé sur la surface de l'électrode d'Or (Fe-HDL/rGO/AuE). La méthode utilisée pour la préparation de l'HDL est la précipitation chimique. Le nouveau composé synthétisé à base de HDL/rGO a été caractérisé et les conditions opératoires ont été optimisées pour confirmer son utilisation en tant qu'interface catalytique favorable à la détection du PCP.

Les résultats obtenus montrent que le nano composite (HDL/rGO/AuE) possède des propriétés électriques élevées par rapport à l'électrode d'Or. La caractérisation physique et chimique du nano composite montre également que le capteur à base de HDL/rGO/AuE offre une excellente activité analytique pour la détection de PCP en raison de l'effet synergique de HDL avec rGO.

Dans ce chapitre, nous quantifions les paramètres analytiques du capteur et montrons que le capteur est très efficace pour identifier les traces de PCP, avec une limite de détection très basse ($LOD = 25,41773 \mu M$). Cette limite de détection est inférieure à la concentration recommandée de PCP dans l'eau par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis, qui a fixé son niveau maximal dans l'eau potable à $1 \mu g L^{-1}$ (Brixie et Boyd 1994). La courbe de calibration du capteur montre une large gamme de linéarité (allant de 10 à $40 \mu M$), la limite de quantification est très basse ($LOQ = 77,02342 \mu M$). De plus, le capteur préparé dans ce chapitre (HDL/rGO/AuE) offre une meilleure sensibilité de ($13,2 nA/\mu M$). Les résultats indiquent que le capteur à base HDL/rGO/AuE peut être appliqué pour contrôler l'évolution du pentachlorophénol dans un site contaminé.

III.5. Références

- Brixie, J. M., et S. A. Boyd. 1994. « Treatment of Contaminated Soils with Organoclays to Reduce Leachable Pentachlorophenol ». *Journal of Environmental Quality* 23(6):1283-90. doi: [10.2134/jeq1994.00472425002300060023x](https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300060023x).
- Elçin, Serkan, Mehmet Lütfi Yola, Tanju Eren, Burcu Girgin, et Necip Atar. 2016. « Highly Selective and Sensitive Voltammetric Sensor Based on Ruthenium Nanoparticle Anchored Calix[4]Amidocrown-5 Functionalized Reduced Graphene Oxide: Simultaneous Determination of Quercetin, Morin and Rutin in Grape Wine ». *Electroanalysis* 28(3):611-19. doi: [10.1002/elan.201500495](https://doi.org/10.1002/elan.201500495).
- Guo, Yujing, Shaojun Guo, Jiangtao Ren, Yueming Zhai, Shaojun Dong, et Erkang Wang. 2010. « Cyclodextrin Functionalized Graphene Nanosheets with High Supramolecular Recognition Capability: Synthesis and Host-Guest Inclusion for Enhanced Electrochemical Performance ». *ACS Nano* 4(7):4001-10. doi: [10.1021/mn100939n](https://doi.org/10.1021/mn100939n).
- Michalski, Rajmund, et Alina Ficek. 2016. « Environmental Pollution by Chemical Substances Used in the Shale Gas Extraction—a Review ». *Desalination and Water Treatment* 57(3):1336-43. doi: [10.1080/19443994.2015.1017331](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1017331).
- Özcan, Ali, Fayha Hamid, et Ayça Atılır Özcan. 2021. « Synthesizing of a Nanocomposite Based on the Formation of Silver Nanoparticles on Fumed Silica to Develop an Electrochemical Sensor for Carbendazim Detection ». *Talanta* 222:121591. doi: [10.1016/j.talanta.2020.121591](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121591).
- Shackley, M. Steven. 2018. « X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) ». P. 1-5 in *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Wang, Joseph. 2007. « Electrochemical Sensing of Explosives ». *Electroanalysis* 19(4):415-23. doi: [10.1002/elan.200603748](https://doi.org/10.1002/elan.200603748).
- Yuan, Shuang, Dinghua Peng, Xianluo Hu, et Jingming Gong. 2013. « Bifunctional Sensor of Pentachlorophenol and Copper Ions Based on Nanostructured Hybrid Films of Humic Acid and Exfoliated Layered Double Hydroxide via a Facile Layer-by-Layer Assembly ». *Analytica Chimica Acta* 785:34-42. doi: [10.1016/j.aca.2013.04.050](https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.050).
- Zada, Amir, Muhammad Khan, Muhammad Asim Khan, Qasim Khan, Aziz Habibi- Yangjeh, Alei Dang, et Muhammad Maqbool. 2021. « Review on the Hazardous Applications and Photodegradation Mechanisms of Chlorophenol over Different Photocatalysts ». *Environmental Research* 195:110742. doi: [10.1016/j.envres.2021.110742](https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110742).
- Zhou, Weilie, Robert Apkarian, Zhong Lin Wang, et David Joy. 2006. « Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM) ». P. 1-40 in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, édité par W. Zhou et Z. L. Wang. New York, NY: Springer New York.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de mémoire nous a permis d'acquérir des connaissances pratiques au domaine de l'analyse des polluants organiques, notamment la fabrication des outils analytiques, et plus spécifiquement, les capteurs électrochimiques. Ce type de capteurs est basé sur l'utilisation des nouveaux matériaux composites de propriétés conductrices élevées pour construire des interfaces catalytiques très favorables à la détection des espèces nocives comme les polluants. Donc, dans ce travail nous avons construit une plateforme de détection sensible à la détermination du pentachlorophénol (PCP) comme polluant très répandu dans la nature.

Le premier objectif de ce travail est la synthèse d'hydroxyde double lamellaire (HDL) combiné avec l'oxyde de graphène réduit (rGO) par une méthode verte en utilisant une plante locale.

Le capteur à base de HDL/rGO/AuE est performant à cause de ces caractéristiques analytiques obtenues pour la détection du pentachlorophénol (PCP). À titre d'exemple, la limite de détection obtenue est faible est égale à $25,41 \mu\text{M}$. Aussi, le capteur est très sensible ($13,2 \text{ nA}/\mu\text{M}$) avec une large gamme de linéarité allant de 10 jusqu'à $40 \mu\text{M}$.

Résumé. Les capteurs électrochimiques sont des outils analytiques assurant des mesures sur site en temps réel. La performance analytique de ces capteurs repose sur le choix de la méthode de construction et les nanomatériaux utilisés. Ce travail consiste à construire une plateforme sensible à la détection des polluants organiques tels que les composés phénoliques. Le premier objectif de ce travail est la synthèse d'hydroxyde double lamellaire (HDL) combiné avec l'oxyde de graphène réduit (rGO) par une méthode verte en utilisant une plante locale. La caractérisation s'effectue par les techniques physico-chimiques d'analyse pour confirmer l'état cristallin de HDL et la réduction de l'oxyde de graphène. La technique de la microscopie à balayage électronique (MEB) s'applique pour déterminer la morphologie de la plateforme sensible à la détection. Les techniques électrochimiques s'effectuent pour l'objectif de déterminer la performance analytique du capteur tels que : la limite de détection, la gamme de linéarité, la sensibilité et la stabilité du capteur. Les résultats obtenus seront comparés avec les travaux récemment publiés.

Mot clefs : HDL, rGO, capteur électrochimique, détection.

Abstract. Electrochemical sensors are analytical tools that provide on-site measurements in real time. The analytical performance of these sensors depends on the choice of construction method and the nanomaterials used. This work consists in preparing a sensitive platform for the detection of organic pollutants such as phenolic compounds. The first objective of this work is the synthesis of hydroxide double layers (HDL) combined with reduced graphene oxide (rGO) by a green method using a local plant. The characterization is carried out by physico-chemical analysis techniques to confirm the crystalline state of HDL and the reduction of graphene oxide. Scanning electron microscopy (SEM) techniques are applied to determine the morphology of the sensing platform. Electrochemical techniques are applied to determine the analytical performance of the sensor such as: detection limit, linearity range, sensitivity and stability of the sensor. The results obtained will be compared with recently published works.

Key words: HDL, rGO, electrochemical sensor, detection.

ملخص

أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية هي أدوات تحليلية توفر قياسات في الموقع في الوقت الفعلي. يعتمد الأداء التحليلي لهذه المستشعرات على اختيار طريقة التصنيع والمواد النانوية المستخدمة. يهدف هذا العمل إلى تصنيع منصة حساسة للكشف عن الملوثات العضوية مثل المركبات الفينولية. الهدف الأول من هذا العمل هو تخليق هيدروكسيد الصفائح المزدوجة (HDL) مع أكسيد الجرافين (rGO) بطريقة خضراء باستخدام نبات محلي. يتم التوصيف عن طريق تقنيات التحليل الفيزيائية والكيميائية لتأكيد الحالة البلورية لـ HDL و أكسيد الجرافين. يتم تطبيق تقنيات المسح المجهر الإلكتروني (SEM) لتحديد شكل منصة الاستشعار. يتم تطبيق التقنيات الكهروكيميائية لتحديد الأداء التحليلي للحساس مثل: حد الكشف، المجال الخطي، وحساسية وثبات المستشعر. سيتم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع الأعمال المنشورة مؤخرًا.

الكلمات المفتاحية: HDL ، rGO ، المستشعر الكهروكيميائي ، الكشف.