

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Abderrahmane Mira Bejaia**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



## *Mémoire de fin d'études*

Présenté par

**ALLAOUA Saloua & MANADI Abdelaali**

*En vue de l'obtention du diplôme de*

*Master II*

*En Génie des procédés*

*Option : Génie Chimique*

***Thème***

***Elaboration d'électrodes composites à base de nanoparticules de cuivre et d'argent synthétisées par les extraits de plantes dans une matrice de polypyrrole. Application à l'électroanalyse d'acide ascorbique.***

Soutenu le 04/07/2019.

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> D.OUKIL	Maitre de conférences (A)	UAM, Bejaia	Présidente
M <sup>me</sup> N. BRINIS	Maitre de conférences (A)	UAM, Bejaia	Examinatrice
M <sup>lle</sup> R. AITOUT	Professeur	UAM, Bejaia	Encadreur
M <sup>lle</sup> C. KHELIFI	Doctorante	UAM, Bejaia	Co-Encadreur

**Promotion Juillet 2019**

# *REMERCIEMENTS*

Nous remercions d'abord le Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour nous avoir permis d'effectuer ce mémoire, de nous avoir achevé ce travail, aidé dans tous nos actes.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (L.E.C.V.E), du département de génie des procédés, la faculté de technologie de Université A/MIRA de Bejaia.

Nos vifs remerciements accompagnés de toute notre gratitude vont notamment à notre encadreur **M<sup>lle</sup> R.Aitout** professeur à l'université A.Mira de Bejaia, de nous avoir proposée ce sujet et de nous avoir offert l'opportunité de toucher à ce domaine d'actualité et de nous avoir encadrée, nous le reconnaissons pour sa disponibilité et surtout pour la confiance qu'elle nous a accordée pour réaliser ce travail. Nous espérons être dignes de la confiance qu'elle a placée en nous.

Nous tenons à remercier notre Co-Encadreur **M<sup>lle</sup> C.khelifi** Doctorante à l'université A.Mira de Bejaia pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec son encouragement et ces conseils.

Nous tenons aussi à remercier chaleureusement **M<sup>lle</sup> D.Ait Abdesselam** pour son grand soutien au cours de notre travail.

Nous tenons à remercier chacun des membres de jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous ne pouvons manquer surtout pas de remercier tous nos camarades du laboratoire pour leur amitié et leur aide que nous n'oublierons jamais.

# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

**Mes très chers et précieux parents**, qui ont su m'inculquer la valeur des études, et que les efforts qu'on fournit aboutissent toujours vers la réalisation de nos projets.

**Mes grands parents** que dieu leur offre une longue vie.

**Mes chers frères** : Fouad et Faouzi.

*Mes sœurs* : Massilia, Nawel et sa famille.

**Ma promotrice M<sup>lle</sup> R.Aitout** qui a été patiente avec nous jusqu'au bout.

**Mon binôme Abdelaali** et toute sa famille.

**Mes amies**

**En particulier**

Kamilia, Zohra, Sarah, Salwa, Feriel et Cylia.

**Saloua**

# Dédicaces

Avec un grand respect et un énorme plaisir, je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me  
sont chers,

A mes chères parents ; ma mère et mon père pour leur amour, leur tendresse et leur sacrifices  
et l'affection dont mon toujours entouré pour ma réussite et mon bonheur.

A mes chers frères Farouk, Mourad, Yacine, Hicham et kheireddine.

A mes soeurs Mahjouba et Wahiba. Rien ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que  
je vous porte que dieu vous garde et vous protège.

A ma promotrice M<sup>lle</sup> R.Aitout d'avoir nous aidée et surtout pour sa patience avec nous durant  
tout notre travail.

Je tiens à remercier mes chères amis Abdelaali, Kader, Mourad, Mouhamed, Adelhafidh,  
Youcef, Malek, Sifou, Mobarek, Dadas, Amer, Salim et en exception ceux de la chambre  
J308 (Imad.L, Redouane et Imad.C) pour leur soutien et encouragement tout au long de mes  
études, merci d'être toujours là pour moi que dieux vous protège.

A ma binôme Saloua, et à tous ceux qui ont collaboré à la réalisation de ce  
mémoire.

**Abdelaali**

---

# **LISTE DES FIGURES**

---

## Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	6
<b>Figure I.2:</b> Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux : métaux, semi conducteurs et isolants.....	7
<b>Figure I.3:</b> Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique.....	9
<b>Figure I.4:</b> Structure conjuguée des PCI, avec (a) poly acétylène, (b) poly pyrrole, (c) poly thiophène, (d) polyphénylènevynilène et (e) polyaniline.....	14
<b>Figure I.5 :</b> Structure chimique du pyrrole.....	17
<b>Figure I.6 :</b> Mécanisme de synthèse du polypyrrole.....	18
<b>Figure I.7 :</b> Réaction de polymérisation chimique du pyrrole.....	19
<b>Figure I.8:</b> Rosmarinus officinalis L.....	20
<b>Figure I.9 :</b> structure des acides phénoliques dans le Romarin.....	22
<b>Figure I.10 :</b> Structures des flavones de Romarin.....	22
<b>Figure I.11 :</b> Structure chimique de l'acide L-ascorbique.....	24
<b>Figure I.12 :</b> Mécanisme de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu neutre et acide sur une électrode de platine.....	25

## Chapitre II

<b>Figure II .1 :</b> Cellule électrochimique composées de trois électrodes.....	33
<b>Figure II.2 :</b> Dispositif expérimental de type Volta Master (VM1).....	36
<b>Figure II.3 :</b> Dispositif expérimental de type AUTOLAB.....	36
<b>Figure II.4 :</b> Allure générale d'un voltamogramme cyclique et ses grandeurs.....	38
<b>Figure II.5 :</b> Principe de la chronoampérométrie dans le cas d'une réaction de transfert de Charge(a) rapide, (b) lent et (c) quasi-rapide.....	39
<b>Figure II. 6:</b> Schéma de principe de spectroscopie d'absorption infrarouge .....	40

<b>Figure II.7</b> : Diffraction des rayons X.....	41
--	----

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : Diagramme DRX des différentes poudres des nanoparticules métalliques.....	45
---	----

<b>Figure III.2</b> : Images MEB et leurs spectres EDX Correspondants aux poudres d'AgNPs et de CuNPs.....	47
--	----

<b>Figure III.3</b> : Spectres IR correspondants aux poudres d'AgNPs et de CuNPs.....	48
---	----

<b>Figure III.4</b> : Voltampérogrammes de l'oxydation de l'acier dans la solution d'acide oxalique 0,1 M (1) en absence et (2) en présence de 0,1 M en pyrrole. $v_b = 8,33 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	50
---	----

<b>Figure III.5</b> : Courbe chronopotentiométrique d'électrodéposition de polypyrrole sur l'acier dans une solution aqueuse d'acide oxalique (0,1M) contenant 0,1M en monomère pyrrole, la densité de courant appliquée est de $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .....	52
--	----

<b>Figure III.6</b> : Image MEB du film de PPy déposé sur l'acier par mode galvanostatique.....	52
---	----

<b>Figure III.7</b> : Courbes chronopotentiométriques d'électrodéposition de la couche PPyAgONPs sur Ac/ PPy dans une solution aqueuse d'acide oxalique (0,1M) contenant 0,1M en monomère pyrrole et d'AgONPs à différentes concentrations, la densité de courant appliquée est de $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .....	53
---	----

<b>Figure III.8</b> : Courbes chronopotentiométriques d'électrodéposition de la couche PPyCuONPs sur Ac/ PPy dans une solution aqueuse d'acide oxalique (0,1M) contenant 0,1M en monomère pyrrole et d'CuONPs à différentes concentrations, la densité de courant appliquée est de $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .....	54
---	----

<b>Figure III.9</b> : Spectres IR des différents films composites.....	56
--	----

<b>Figure III.10</b> : Voltampérogrammes d'oxydation d'acide ascorbique (16mM, milieu tampon phosphate 0,1M, pH=7) sur différentes électrodes. $v_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	58
--	----

<b>Figure III.11</b> : Voltampérogrammes d'oxydation d'acide ascorbique (16mM en AA dans le milieu tampon de phosphate 0,1M (pH=7), les électrodes composites Ac/PPyAgONPs/PPy à $7 \text{ g.L}^{-1}$ en AgONPs à différents temps d'électropolymérisation de la couche interne du film de PPy. $v_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	59
---	----

<b>Figure III.12</b> : (A) Voltampérogrammes d'oxydation d'AA à différentes concentrations dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=7) sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy.	
--	--

<b>(B)</b> Variation de l'intensité de courant des pics d'oxydation en fonction de la concentration d'AA. $v_b=8 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	60
<b>Figure III.13 :</b> Voltampérogramme d'AA (16mM, solution tampon phosphate 0,1M (pH=7)), à différentes vitesses de balayage sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy.....	61
<b>Figure III.14 :(A):</b> Variation de l'intensité de courant des pics d'oxydation d'AA en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage. <b>(B):</b> Variation du potentiel des pics d'oxydation d'AA en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, résultats déduits de la figure III.9.....	62
<b>Figure III.15 :(A):</b> Chronoampégrammes d'oxydation d'AA à différentes concentrations (tampon phosphate 0,1M, pH=7) sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy, $E = 111 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . <b>(B) :</b> $I=f(t^{-1/2})$ pour $[\text{H}_2\text{A}]= 12, 16 \text{ et } 18 \text{ mM}$ .....	64
<b>Figure III.16 :</b> Voltampérogrammes d'oxydation d'acide ascorbique (16mM, milieu tampon phosphate 0,1M, pH=7) sur différentes électrodes. $v_b = 8\text{mV.s}^{-1}$ .....	65
<b>Figure III.17 : (A)</b> Voltampérogrammes d'oxydation d'AA à différentes concentrations dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=7) sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy. <b>(B)</b> Variation de l'intensité de courant des pics d'oxydation en fonction de la concentration d'AA. $v_b=8 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	66
<b>Figure III.18 :</b> Voltampérogramme d'oxydation d'acide ascorbique (16mM, solution tampon phosphate 0,1M (pH=7)), à différentes vitesses de balayage sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy.....	67
<b>Figure III.19 :(A):</b> Variation de l'intensité de courant des pics d'oxydation d'AA en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage. <b>(B):</b> Variation du potentiel des pics d'oxydation d'AA en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, résultats déduits de la figure III.14.....	68
<b>Figure III.20 :(A):</b> Chronoampégrammes d'oxydation d'AA à différentes concentrations (tampon phosphate 0,1M, pH=7) sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy, $E =81 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . <b>(B) :</b> $I=f(t^{-1/2})$ pour $[\text{AA}]= 12, 16 \text{ et } 20 \text{ mM}$ .....	69

---

# **LISTE DES TABLEAUX**

---

## Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> : Composition des éléments nutritifs de romarin séché.....	21
---	----

---

# SOMMAIRE

---

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I.1- Généralités sur les nanoparticules métalliques.....	5
I.1.1- Historique des nanoparticules métalliques.....	5
I.1.2-Définitions des nanoparticules métalliques .....	5
I.1.3- Propriétés des nanoparticules métalliques .....	6
a-Propriétés structurales.....	6
b-Propriétés électroniques .....	6
I.1.4- Synthèse des nanoparticules métalliques .....	7
I.1.4.1- Synthèse par réduction chimique de sels métalliques.....	7
I.1.4.2- Synthèse par réduction électrochimique .....	8
I.1.4.3- Synthèse biologique.....	9
I.1.5- Application des nanoparticules métalliques .....	10
I.2- Types d'électrodes modifiées.....	11
I.2.1- Electrodes modifiées par un film métallique.....	11
I.2.2- Electrodes modifiées à pâte de graphite.....	11
I.2.3- Electrodes modifiées par un film de polymère.....	12
I.2.4- Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules ou nanoparticules métalliques.....	12
I.3- Les polymères conducteurs.....	12
I.3.1- Introduction.....	12
I.3.2- Historique sur les polymères conducteurs.....	13

I.3.3- Types de polymères conducteurs .....	14
I.3.3.1- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	14
I.3.3.2- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	14
I.4- Synthèse des polymères conducteurs .....	14
I.4.1- Synthèse par voie chimique.....	14
I.4.2- Synthèse par voie électrochimique.....	15
I.5- Propriétés de pyrrole et de polypyrrole.....	16
I.5.1- Structure et propriétés de pyrrole.....	16
I.5.2- Synthèse de polypyrrole.....	17
a- Synthèse par voie électrochimique.....	18
b- Synthèse par voie chimique.....	19
I.6- Notion sur la plante de romarin.....	19
I.6.1- Composition phénolique.....	21
I.6.1.1- Les acides phénoliques.....	21
I.6.1.2- Flavonoïdes.....	22
I.7- Généralités sur l'acide ascorbique .....	22
I.7.1- Définition de l'acide ascorbique .....	23
I.7.2- Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique.....	24
Références bibliographiques.....	26

## **Chapitre II : Conditions expérimentales et Méthodes d'étude.**

II.1- Conditions expérimentales.....	32
II.1.1- Préparation de la plante de romarin.....	32
II.1.2- Préparation de l'extrait de la plante de romarin.....	32
II.1.3- Synthèse des nanoparticules de l'argent (Ag) et de cuivre (Cu).....	32
II.1.4-Cellule électrochimique .....	33
II.1.5-Electrodes.....	34
a- Electrode de travail (ET).....	34
b- Electrode de référence (ER).....	34
c- Contre électrode (CE).....	34
II.1.6-Solutions électrolytiques.....	34

II.1.6.1-Milieus de synthèse.....	34
II.1.6.2-Milieus de détection.....	34
II.1.6.3-Elaboration d'électrodes composites de structure Acier/PPy/PPyNPs/PPy.....	35
II.2-Dispositifs électrochimiques utilisés .....	35
II.3- Méthodes expérimentales d'étude.....	36
II.3.1- Méthodes électrochimiques.....	36
II.3.1.1-Voltamétrie cyclique.....	36
II.3.1.3- La chronoampérométrie.....	38
II.3.2- Méthodes d'analyses .....	39
II.3.2.1- Spectroscopie Infrarouge (IR).....	39
II.3.2.2- Diffraction des rayons X (DRX).....	41
Principe de la diffraction des rayons X(DRX).....	41
II.3.2.3- Microscope électronique à balayage (MEB).....	42
II.3.2.4-Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX).....	42
Références bibliographiques.....	43

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1- Caractérisation des nanoparticules métalliques de cuivre (CuNPs) et d'argent (AgNPs).....	44
III.1.1- Analyse DRX.....	44
III.1.2- Analyse MEB couplée à l'EDX.....	46
III.1.3- Analyse infrarouge (IR).....	47
III.2- Elaboration et caractérisation d'électrodes composites de structures Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy.....	49
III.2.1- Comportement électrochimique de l'acier dans l'acide oxalique .....	49
III.2.2- Electrodeposition de PPy sur l'acier en mode galvanostatique .....	50
III.2.3- Electrodeposition de PPyAgONPs sur l'acier préalablement recouvert de PPy (Ac/PPy) .....	52

III.2.4- Electrodeposition de PPyCuONPs sur l'acier préalablement recouvert de PPy (Ac/PPy) .....	54
III.2.5- Caractérisation par IR d'électrodes composites de structures Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy.....	54
III.3- Application d'électrodes composites Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy à la réaction d'oxydation électrocatalytique de l'acide ascorbique (AA).....	56
III.3.1- Electroxydation de l'AA sur les électrodes composites Ac/PPyAgONPs/PPy.....	57
III.3.1.1- Effet de la concentration d'AgONPs .....	57
III.3.1.2- Effet de l'épaisseur de la couche interne du film de PPy.....	58
III.3.1.3- Étude cinétique de la réaction d'oxydation d'AA sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgO/PPy.....	59
III.3.1.3.1- Étude cinétique par la voltamétrie cyclique.....	59
a) Effet de la concentration de l'AA.....	59
b) Effet de la vitesse de balayage.....	60
III.3.1.3.2- Étude de la détection d'AA par chronoampérométrie.....	62
III.3.2- Electroxydation de l'AA sur les électrodes composites Ac/PPyCuONPs/PPy.....	64
III.3.2.1- Effet de la concentration de CuONPs .....	64
III.3.2.2- Étude cinétique de la réaction d'oxydation d'AA sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy.....	65
III.3.2.2.1- Étude cinétique par la voltamétrie cyclique.....	66
a) Effet de la concentration de l'AA.....	66
b) Effet de la vitesse de balayage.....	66
III.3.2.2.2- Étude de la détection d'AA par chronoampérométrie.....	68
Références bibliographiques.....	70
Conclusion.....	72

---

# INTRODUCTION GENERALE

---

## Introduction générale

---

Dans la vie de tous les jours, on a l'habitude de rencontrer des polymères, que l'on considère comme d'excellents isolants. Cependant, dès 1977 grâce aux travaux menés par l'équipe de A. G. Mc Diarmid [1], une nouvelle classe de matériaux appelée polymères conducteurs a été développée. Les travaux menés, dans ce domaine, se sont soldés par la remise du prix Nobel de chimie 2000 à ces auteurs. Depuis, de nombreux travaux ont été développés et consacrés à la synthèse et la caractérisation de plusieurs polymères conducteurs, tels que la polyaniline (PANI), le polyparaphénylène (PPP), ou encore le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PT) [2].

L'application la plus avancée des polymères conducteurs est leur utilisation comme matériaux composites pour le développement de nouveaux matériaux à propriétés catalytiques et électrocatalytiques. En effet, la structure poreuse et la large surface de réaction de ces polymères conducteurs favorisent la dispersion et l'immobilisation de particules électrocatalytiques.

Plusieurs polymères conducteurs ont été utilisés dans le but de fabriquer des électrodes composites en raison de la très grande surface spécifique qui leur est associée, les plus employés sont le polypyrrole (PPy), le poly(3,4-éthylendioxythiophène) (PEDOT) [3], le poly(1,5-dihydroxynaphtalène) (PDHN) [4], etc... Le polypyrrole est souvent utilisé en raison de sa stabilité et sa facilité de synthèse dans les conditions ambiantes et en milieu aqueux [3, 5, 6].

Les études consacrées à l'incorporation électrochimique de particules métalliques à propriétés catalytiques dans des films de polymères ont été essentiellement consacrées à l'utilisation de métaux nobles (Pt, Pd, Rh,...) [7-9] dont le coût élevé est évidemment le premier inconvénient d'utilisation, cependant, des recherches concernant les métaux de transition et leur oxydes comme matériaux alternatifs ont suscité un intérêt croissant durant cette dernière décennie, en raison de leurs propriétés physico-chimiques et optoélectroniques intéressantes [9,10].

Le développement des méthodes simples pour la préparation et la mise en forme de ces espèces électroactives de taille nanométrique et de forme contrôlée est encore actuellement un objectif important. Plusieurs méthodes physiques et chimiques [11-13] sont disponibles pour la synthèse des nanomatériaux. Les principaux inconvénients de ces méthodes sont leurs faibles taux de production, forte consommation d'énergie, les coûts élevés, la toxicité des solvants utilisés, la contamination qui résulte des précurseurs chimiques et la production des sous-produits dangereux.

## Introduction générale

---

Pour résoudre le problème des déchets toxiques et la surconsommation d'énergie, des méthodes plus écologiques ont été proposées [14]. Les méthodes biologiques sont considérées comme «vertes» puisqu'elles impliquent des processus naturels. En effet, les extraits de plantes peuvent être utilisés de manière rapide, efficace, simple et économique pour produire les NPs métalliques souhaitées [15, 16]. En effet, ces extraits de plantes agissent en tant qu'agents réducteurs et stabilisants efficaces, sans l'utilisation de solvants organiques/inorganiques et ni l'utilisation de tensioactifs, rendant ainsi le processus éco-compatible à l'environnement et vert. L'interface des plantes médicinales et la biosynthèse des nanoparticules offrent des opportunités intéressantes pour une large gamme d'applications biomédicales.

Dans ce travail, nous avons porté notre attention à la synthèse des NPs métalliques de cuivre et d'argent à partir de l'extrait aqueux de la plante romarin (du nom scientifique *rosmarinus officinalis*). Le romarin pousse abondamment dans la région de Bejaïa. Cette plante présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre des médicaments et fait toujours l'objet de recherches. Ces NPs ainsi synthétisées ont subi une calcination afin d'améliorer leur réactivité.

Par la suite, nous avons consacré notre étude sur l'élaboration électrochimique et la caractérisation de nouvelles électrodes composites réalisées par incorporation des NPs de CuO ou de AgO dans des films de polypyrrole (PPy) électrodéposés sur un substrat d'acier. Le comportement électrochimique, l'activité électrocatalytique de ces électrodes composites ainsi que leur aptitude à l'électrocatalyse et à la détection de l'acide ascorbique (AA) sont étudiés. En effet, l'AA est connu pour ces propriétés réductrices et son utilisation comme agent anti-oxydant dans les aliments et les boissons. Il est aussi très important dans plusieurs processus métaboliques humains impliquant une oxydation et une réduction. Par conséquent, sa détection est d'une grande importance dans l'industrie pharmaceutique, médicale et alimentaire.

C'est dans ce contexte que ce travail a été effectué et présenté dans ce mémoire.

La structure de ce mémoire comporte principalement trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur les généralités des nanoparticules métalliques, les polymères conducteurs, notions sur la plante de romarin ainsi que l'acide ascorbique.

## Introduction générale

---

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales et les techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des électrodes composites, ainsi que les méthodes de caractérisation (DRX, IR et MEB couplé à l'EDX).

Le troisième chapitre discute les principaux résultats obtenus de la caractérisation des NPs d'Ag et de Cu synthétisées par l'extrait aqueux de la plante romarin, de l'élaboration électrochimique des électrodes composites PPy/PPyAgO/PPy et PPy/PPyCuO/PPy, ainsi que leurs réponses électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de l'oxydation d'acide ascorbique.

Une conclusion générale résume l'essentiel des résultats trouvés dans ce présent travail.

## Références bibliographiques

---

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang et A.J. Heeger, *J. Chem. Comm.*, (1977)578.
- [2] C. Deslouis et M. Keddou, *Lettre des sciences chimiques*, N° 69 (1999) 9.
- [3] J. Moral-Vico, S. Sánchez-Redondo, M.P. Lichtenstein, C. Suñol, N. Casañ-Pastor, *Acta Biomater.*, 10 (2014) 2177.
- [4] Elmira Azizi, Jalal Arjomandi, Jin Yong Lee, *Electrochim. Acta*, 298 (2019) 726.
- [5] F. Beck, R. Michaelis, F. Scholoten, B. Zinger, *Electrochim. Acta* 39 (2) (1994) 229.
- [6] H.-T. Chiu, J. S.-Lin, L.-T. Huang, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 528.
- [7] F. Raimondi, G. Scherer, G. Kötz, R. Wokaun, A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 44 (2005) 2190.
- [8] C. Welsh, M. Compton, *R. A. Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 601.
- [9] F. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* 657(2016) 655.
- [10] N. Matinise, X. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, M. Maaza, *Appl. Surf. Sci.*, 406(2017)339.
- [11] A. Demortiere, and C. Petit, *Langmuir* 23(2007) (16).
- [12] C. Petit, and M. P. Pileni, *J. Magn. Magn. Mater.*, 166(1997) 2.
- [13] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* (2000) 30, 545.
- [14] A. Diallo, B. Ngom, E. Park, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* 646(2015) 425.
- [15] M. Ovais, A.T. Khalil, A.Raza, M.A. Khan, I.Ahmad, N.U. Islam, *Nanomedicine*, 12(23)(2016) 3157.
- [16] M. Ovais, A. Raza, S. Naz, N.U. Islam, A.T. Khalil, S. Ali, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, (2017)1–15.

# CHAPITRE I

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

---

*Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette étude.*

*Nous exposerons tout d'abord des généralités sur les nanomatériaux. Suivie de la description des méthodes de synthèse des nanomatériaux usuelles. Ainsi sur les polymères conducteurs. Des notions sur la plante romarin qui est utilisée dans notre cas comme agent réducteurs verts dans l'élaboration des nanoparticules métalliques. Enfin on termine cette partie en proposant le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique.*

---

**I.1- Généralités sur les nanoparticules métalliques****I.1.1- Historique des nanoparticules métalliques**

L'étude des nanoparticules n'est pas tout à fait récente comme certains pourraient le croire. Dès 1850, Michael Faraday réalisa l'une des premières investigations dans le domaine [1]. Plus tard en 1861 que le scientifique britannique Thomas Graham inventa le mot «colloïde» [2]. Aujourd'hui, l'élaboration des nanomatériaux a suscité un intérêt croissant dans plusieurs domaines de la science. L'apparition de nouveaux outils d'analyse et de caractérisation tels que le microscope à effet tunnel (STM), le microscope à force atomique (AFM) et le microscope électronique à transmission à haute résolution ont grandement contribué à l'essor du domaine des nanosciences.

Les nanoparticules peuvent être stabilisées en solutions subcolloïdales ou greffées sur différents types de supports :

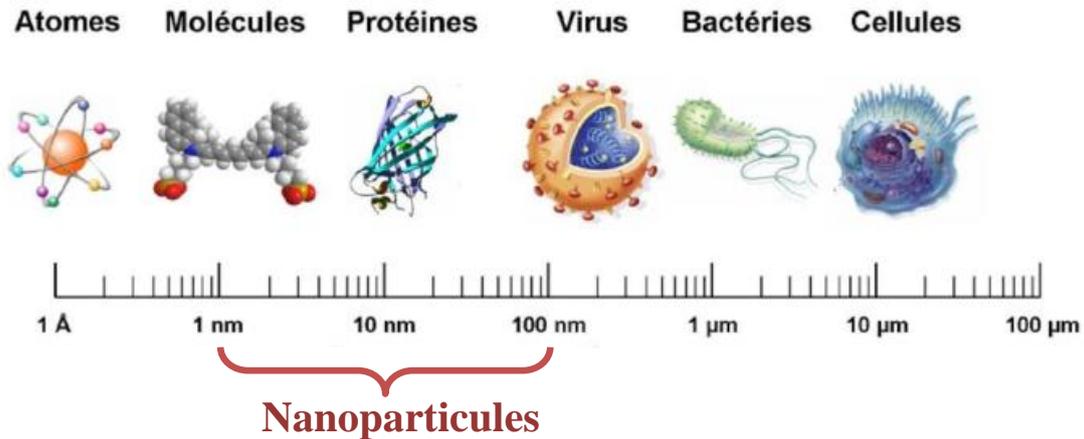
- L'alumine, l'oxyde de titane ou la silice pour les applications catalytiques [5].
- Les électrodes transparentes de  $\text{SnO}_2$  pour des applications photoélectrochimiques [4].
- Les électrodes métalliques modifiées afin d'augmenter leur réactivité catalytique [5].
- Les membranes polymériques (en surface ou au cœur dans les cavités) comme par exemple le Nafion en vue d'applications électrocatalytiques [6].

Le champ d'application des nanoparticules est par conséquent très vaste, on les retrouve dans la catalyse, en fluorescence du fait notamment qu'elles peuvent être préparées en solution. En biologie en particulier, ces nano-objets peuvent être utilisés comme marqueurs fluorescents pour l'imagerie multicolore de tissus biologiques, le suivi de macromolécules et le marquage de tumeurs [7].

**I.1.2-Définitions des nanoparticules métalliques**

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100nm). Ce sont donc, des agrégats de petites molécules ou d'atomes [8].

Pour désigner les assemblages, les termes de colloïdes et de clusters sont souvent reportés dans la littérature. Les nano clusters présentent, à l'état solide, une étroite distribution de taille (1-10nm) alors que les colloïdes en solution ont un diamètre moyen supérieur à 10nm et une distribution de taille large.



*Figure I.1: Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [9].*

### I.1.3- Propriétés des nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques manifestent de nouvelles propriétés tout à fait différentes de celles des matériaux massifs. La réduction de la taille à l'échelle nanométrique modifie les propriétés structurales, électroniques.

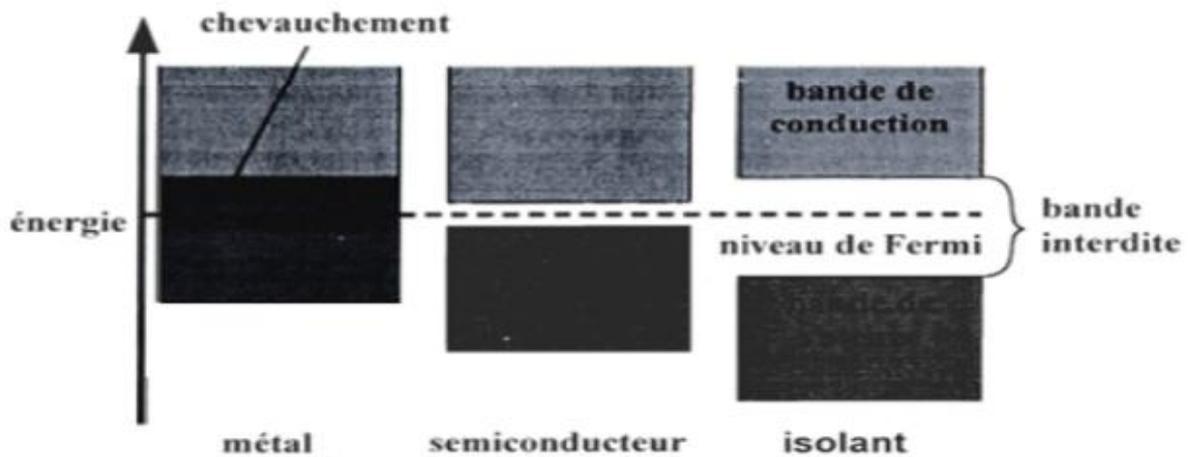
#### a-Propriétés structurales

Les matériaux massifs cristallins sont des systèmes stables ayant des structures cristallines bien définies. Suite à la diminution de la taille, leur stabilité thermodynamique se trouve altérée et des changements des paramètres de maille ou des transformations de la structure cristalline peuvent survenir pour compenser cette instabilité [10]. De cette manière, des matériaux massifs de faible stabilité peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules.

#### b-Propriétés électroniques

Dans le cadre de la théorie des bandes les niveaux d'énergie discrets d'un atome isolé forment, dans un système périodique contenant un très grand nombre d'atomes, des bandes d'énergies séparées par des bandes interdites ou se chevauchant entre elle pour former une seule bande plus large. L'écart entre deux niveaux d'énergies successifs est appelé «Gap de Kubo » et est égale à  $4E_F / 3n$ ,  $E_F$  étant l'énergie de Fermi (énergie du niveau occupé le plus haut pour un matériau massif) et  $n$  le nombre d'atomes (figure I.2). Quand le nombre d'atome devient limité, les niveaux d'énergie deviennent discrets et les écarts entre les bandes

modifiés, ce qui entraîne des changements significatifs dans les propriétés électroniques des nanomatériaux telles que la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique.



*Figure I.2: Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux : métaux, semi conducteurs et isolants.*

#### I.1.4- Synthèse des nanoparticules métalliques

Depuis les années quatre-vingt-dix (1990), la synthèse des nanoparticules métalliques a connue un essor considérable. Leur élaboration peut être réalisée par plusieurs méthodes. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à quelques méthodes de synthèses comme : synthèse par réduction chimique, électrochimique et biologique.

##### I.1.4.1- Synthèse par réduction chimique de sels métalliques

Cette technique est la plus utilisée pour synthétiser des nanoparticules de métaux de transition. Les principaux agents réducteurs employés sont les hydrures, le borohydrure de sodium, les citrates, les alcools, moléculaires et le monoxyde de carbone. Les agents de stabilisation classiques sont les polymères (polyacétate de vinyle (PVA), La polyvinylpyrrolidone (PVP) ou Polyvinyle éthylène (PVE)) [11] et plus récemment les dendrimères (Polyamidoamine (PAMAM)) [12].

Des nano clusters de métaux de transition ont été synthétisés par réduction de sels métalliques en milieu tétrahydrofuranne par le tetra-alkylammoniumhydro triorga-noborates, leurs tailles sont comprises entre 10 et 100 Å. Par ailleurs, des nanoparticules de coordination du nitroprussiate de cobalt (CoNPs) ont été synthétisées par action de nitroprussiate de sodium sur la solution aqueuse de chlorure de cobalt [13].

Les fleurs de cobalt nanostructurées ont été aussi produites par la réduction chimique en présence de PVP à partir d'un milieu polyol au point d'ébullition du mélange. L'hydrazine a été utilisée comme agents réducteurs et complexant. La PVP agit également comme agent complexant et structuré [14].

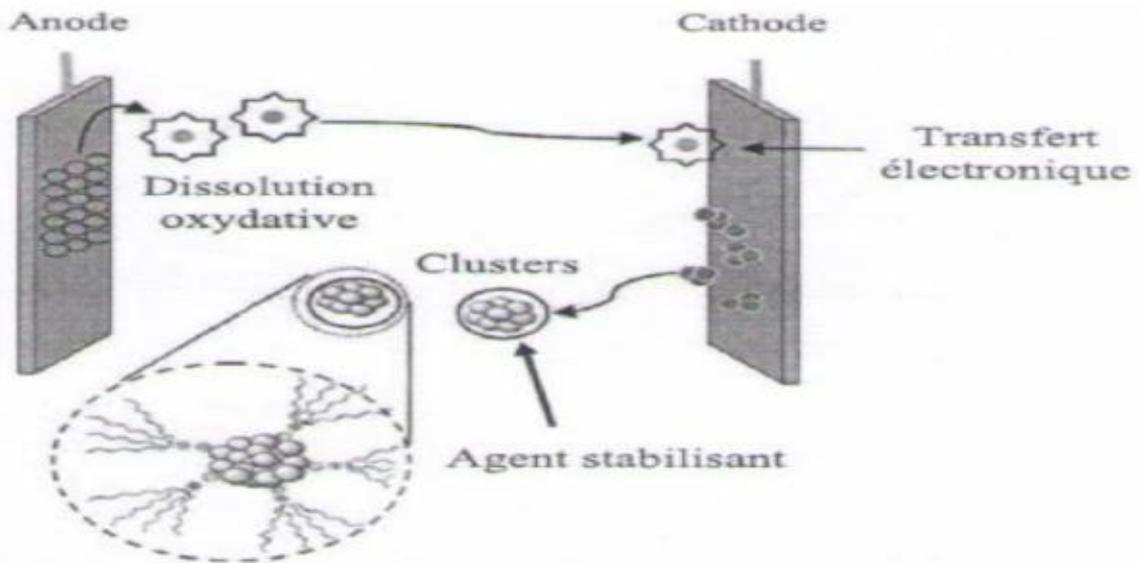
D'autres travaux de recherche sont également consacrés à l'élaboration des nanoparticules de platine colloïdale par la réduction de l'acide  $H_2PtCl_6$  soit par l'hydrazine ou par le borohydure de sodium. Elles peuvent être également obtenues par réduction du sel de platine  $K_2PtCl_6$ . Les nanoparticules d'or sont souvent préparées par réduction chimique, par réduction de  $HAuCl$  dans une solution de polyacrylate en utilisant l'hydrogène gazeux. La taille des nanoparticules préparées est pratiquement similaire, elle est de l'ordre de 4 à 10 nanomètres [15].

#### **I.1.4.2- Synthèse par réduction électrochimique**

Cette technique permet un meilleur contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules, par la variation de la densité de courant ou du potentiel, sur un support solide par rapport à la voie physique.

Manfred Reetz et al. [16, 17] ont été les premiers à développer une méthode de synthèse des nano clusters de métaux de transition en utilisant une anode sacrificielle et un électrolyte support du type halogénure d'alkyl ammonium comme agent stabilisant (figure I.3). La synthèse s'effectue selon les étapes suivantes :

- dissolution de l'anode métallique sacrificielle par oxydation.
- migration des ions métalliques vers la cathode suivie d'une réduction du métal à l'état zéro et formation de particules métalliques par nucléation.
- stabilisation des particules par des agents protecteurs colloïdaux tel que les ions tétra alkyammonium et précipitation des colloïdes métalliques nanostructures.



**Figure I.3:** Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique [18].

Par la suite, plusieurs travaux ont été consacrés à la synthèse de nanoparticules de palladium [19] de platine [20] et d'or [21] sur différents substrats.

#### I.1.4.3- Synthèse biologique

La synthèse des nanoparticules métalliques est habituellement réalisée par différents procédés cités précédemment. Les produits chimiques utilisés lors de ces synthèses sont souvent toxiques et non respectueux à l'environnement.

Pour y remédier, des recherches ont été récemment menées sur la synthèse des nanoparticules en utilisant des produits biologiques naturels tels que les plantes. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles. L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement dû, en fait, que les produits naturels n'agressent pas à l'environnement et sont écologiquement satisfaisants, faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur.

Les extraits des plantes sont considérés comme des antioxydants et pouvant agir à la fois comme agents réducteurs et agents stabilisants [22].

Au cours des dernières années, des nanoparticules de nombreux métaux ont pu être synthétisées par ce mode de synthèse :

- D.Philipet et al. (2009), ont utilisés le miel naturel pour une synthèse verte des nanoparticules d'or. L'éventuel agent réducteur est le fructose et les protéines présentes dans le miel sont responsables de la stabilisation [23].

- S.Yallappa et al. (2013) ont synthétisés des nanoparticules de cuivre de forme sphérique et de taille d'environ 23 nm par irradiation micro-onde en utilisant l'extrait d'écorce de T.Arijuna comme agent réducteur et agent stabilisant. La réduction complète des ions  $\text{Cu}^{2+}$  s'est produite en environ 8 minutes [24].
- F. Gholamhseinpoor et al. (2015) ont synthétisés des nanoparticules d'argent à température ambiante de taille moyenne de 20nm en utilisant un extrait de plante de Z.tenuior (Zt). La croissance des nanoparticules d'argent est arrêtée dans les 35 min de temps de réaction [25].
- Des nanoparticules bimétalliques or/argent ont été synthétisées à la température ambiante en utilisant le jus de fruit de grenade par M. Meena kumari et al. (2015). La réduction simultanée des ions d'or et d'argent conduits à la formation de l'alliage [26].
- Ali Talha Khalil et al. (2018) ont élaboré des nanoparticules d'oxyde de cobalt en utilisant des extraits aqueux de feuilles de Sageretia thea en tant qu'agent chélateur [27]. Ces nanoparticules ont trouvées comme applications dans l'activité antibactérienne.
- Des nanoparticules d'oxyde de cobalt (NPs) ont été fabriquées à l'aide d'extrait de peau de Punica granatum à partir de nitrate de cobalt hexahydraté à basse température(2017). Les NP de l'oxyde de cobalt étaient de forme très uniforme et la taille était de 40 à 80 nm. L'activité photo-catalytique (ACP) des NP synthétisées a été évaluée en dégradant le colorant Remazol Brillant Orange 3R (RBO 3R) [28].

Dans ce travail, nous avons utilisés l'extrait de la plante romarin obtenu par extraction à reflux dans l'eau comme agent réducteur pour la synthèse des nanoparticules de cuivre et d'argent. A la fin de ce chapitre, nous présentons une partie dédiée aux notions sur la plante romarin.

### **I.1.5- Application des nanoparticules métalliques**

Les particules métalliques à l'échelle nanométrique attirent une attention considérable pour leur faible taille en leur conférant des propriétés intéressantes : elle offre, en effet, une importante surface spécifique et une grande stabilité. Ces particules ont effectivement l'avantage de former des solutions homogènes qui ne sédimentent pas.

L'utilisation des nanoparticules métalliques pour la détection et l'électrocatalyse de substance ouvre une nouvelle voie de recherche dans plusieurs domaines tels que les capteurs et catalyseurs. Les métaux nobles sont depuis longtemps connus pour leurs propriétés électrocatalytiques. Cependant, du fait de leur coût élevé, quelques oxydes de métaux de

transition ont été proposés comme matériaux alternatifs pouvant substituer aux métaux nobles. C'est dans les années soixante qu'il est apparu clairement qu'une partie des propriétés aux métaux était en réalité due à la couche d'oxyde qui les couvre. Ceci a donné un grand essor aux recherches sur l'électro catalyse sur les oxydes métalliques. Parmi les particules métalliques, le cuivre, argent ont particulièrement attirés l'attention car ils ont montrés une stabilité et une activité électrocatalytique très intéressante pour la réduction électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène [29] et oxydation ou la réduction d'un large éventail de petites molécules [30, 31] ou encore une activité antimicrobienne [32, 33, 34, 35].

L'élaboration de ces nanoparticules en poudre est réalisée par l'utilisation des extraits de plantes naturels non toxiques qui jouent le rôle d'agents réducteurs et stabilisants. L'avantage de ces composés naturels est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

Dans le domaine environnemental, les nanoparticules manufacturées sont des objets prometteurs capables d'apporter des solutions à un grand nombre de problèmes comme la dépollution des eaux profondes [36] et des sols [37], le traitement des eaux de consommation [38], le contrôle de la pollution [39] ou encore le recyclage des déchets. Dans ces applications, les nanoparticules sont utilisées en tant que membrane nanostructure, catalyseurs ou nanoadsorbants.

## **I.2- Types d'électrodes modifiées**

### **I.2.1- Electrodes modifiées par un film métallique**

Parmi les diverses solutions proposées, la plupart consistent à réaliser des modifications de la surface de matériaux couramment utilisés (platine, or, carbone, etc.) en fixant sur l'électrode diverses espèces chimiques [27, 40], plus spécifiquement des films métalliques. En 1986, Pletcher et al. ont utilisés une électrode de carbone vitreux sur la quelle est déposée électrochimiquement du nickel métallique. Cette nouvelle électrode présente l'avantage de reproductibilité de la surface active et qui se fait par un dépôt uniforme du nickel [41].

### **I.2.2- Electrodes modifiées à pâte de graphite**

Les électrodes à pâte de graphite (EPGs) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [42]. L'électrode à pâte de graphite est principalement utilisée pour étudier le comportement électrochimique de composé électroactif strictement insoluble ou très peu soluble dans les solvants usuels. Ils sont préparés en mélangeant de la poudre de graphite ou de noir de carbone avec un liant adapté, qui selon le cas est un liquide non conducteur comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en

forme dans un corps d'électrode, comme un tube en verre ou une seringue en plastique. Une électrode modifiée à pâte de graphite est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture (généralement le bromonaphtalène, le chloronaphtalène, ou le nujol (l'huile de paraffine)) [43].

### **I.2.3- Electrodes modifiées par un film de polymère**

Cette technique de modification d'électrodes par un film de polymères est basée sur le dépôt de multicouches de réactifs, réalisée par l'adsorption de films de polymères à la surface de l'électrode, obtenant ainsi des matériaux moléculaires de structure tridimensionnelle. Les polymères utilisés pour la modification peuvent être synthétisés soit par voie chimique, soit par électropolymérisation d'un monomère. Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés pour l'électrosynthèse de polymères conducteurs (Poly (aniline-*co-m*-ferrocenyilaniline), poly 2,6-pyridinediamine, poly-3-methylthiophene) afin de les appliquer dans l'oxydation électrocatalytique d'acide ascorbique [44, 45, 46].

### **I.2.4- Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules ou nanoparticules métalliques**

Ce type d'électrodes permet d'améliorer la sélectivité et la sensibilité de plusieurs réactions électroanalytiques [37,38] par incorporation de particules métalliques dans le film polymérique [39,47], et ceci s'effectue suivant plusieurs méthodes : par cémentation [48,49], électroréduction directe des ions métalliques sur l'électrode modifiée à potentiel ou courant imposé dans une solution aqueuse de ce métal, ou bien par échange ionique [50, 51, 37]. Dans cette optique, S.-R. Cao et al. ont modifiés poly 2,6-pyridinediamine par des nanoparticules d'or pour une application électroanalytique de l'acide ascorbique [45].

## **I.3- Les polymères conducteurs**

### **I.3.1- Introduction**

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système  $\pi$ -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère  $\pi$ -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique [52].

Le domaine des polymères conducteurs a connu un véritable essor depuis la découverte à la fin des années 70 du premier polymère conducteur intrinsèque. En effet, en 1977, Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa mettent en évidence les propriétés conductrices de film de poly(acétylène), dopé avec une quantité contrôlée d'accepteur d'électrons comme  $I_2$  ou  $AsF_5$  [53]. La compréhension des mécanismes de dopage et de la transition métal/isolant dans les polymères conducteurs ont ouverts la voie à de nombreux travaux et ont valu à leurs auteurs l'attribution du prix Nobel de Chimie 2000 [54]. Ce domaine, à l'interface de la chimie et de la matière condensée, s'est développé de façon croissante au cours de ces deux dernières décennies [55]. L'ensemble de ces travaux permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques.

### **I.3.2- Historique sur les polymères conducteurs**

La synthèse des polymères organiques remonte au début du 19<sup>ème</sup> siècle, en 1862. Letheby n'a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleu nuit déposée sur l'électrode de platine. Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool et les autres solvants organiques [56]. Des expériences antérieures ont démontrés que l'oxydation de l'aniline conduit des oligomères [57].

En 1979 Diaz et ses collaborateurs [58], ont produits le premier film flexible et stable, il s'agit du polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité ( $100 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Le film déposé à la surface de l'électrode est obtenu par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) en milieu acetonitrile sur une électrode de platine. De même, des films de polythiophène (PTH) et de polyfuranne (PFU) ont été aussi obtenus par oxydation de leur monomère [59].

En 1977, Heeger et Mac Diarmid [60], ont montrés que le dopage de la polyaniline par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduisant ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de 10. Le succès du dopage de la polyaniline (PANI), est équivalent dans la terminologie électrochimique à une oxydation ou une réduction. Ceci a encouragé les mêmes auteurs à tester la polyaniline comme électrode active dans les batteries rechargeables.

Les résultats prometteurs trouvés ont régénérés de grands efforts en vue de concevoir des batteries à bases de polymères organiques conducteurs conjugués. En même temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celle de la polyaniline (PANI) ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et polyacétyène.

### I.3.3- Types de polymères conducteurs

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

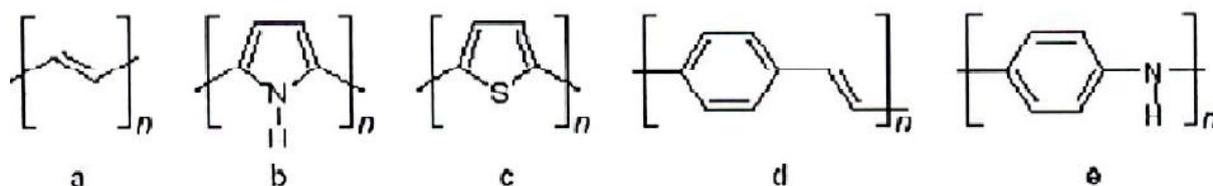
#### I.3.3.1- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par la perchloration des particules introduites [61].

#### I.3.3.2- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés; (figure I.4). Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

Quelques Structures conjuguées sont représentées dans la figure suivante.



*Figure I.4: Structure conjuguée des PCI, avec (a) poly acétylène, (b) poly pyrrole, (c) poly thiophène, (d) polyphénylènevinylène et (e) polyaniline*

### I.4- Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus utilisée [52].

#### I.4.1- Synthèse par voie chimique

Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse. La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [62]. C'est notamment le cas du

polyacétylène, synthétisé par Shirakawa en faisant passer un courant gazeux d'acétylène sur la surface d'une solution contenant le catalyseur type Ziegler [63]. Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole et dérivés, la polyaniline, le polythiophène,... Sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs [64].

#### **I.4.2- Synthèse par voie électrochimique**

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [65]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être polymérisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié s'oxyde pour radical cationique qui réagit avec les autres radicaux pour former un polymère. La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymère à la surface de l'électrode.

Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, platine et de carbone vitreux.

Un polymère conducteur peut être facilement déposé sur ces substrats. Mais il n'en est pas de même pour des métaux oxydables tels que le fer, l'acier doux, le zinc,... du fait que l'électropolymérisation nécessite un potentiel anodique, et que malheureusement dans ces conditions, les métaux oxydables usuels sont fortement attaqués, ce qui s'oppose à la réaction de polymérisation.

Pour surmonter cette difficulté, deux solutions sont généralement adoptées :

- Dans le cas des métaux passivables, on se place dans le domaine de passivation du métal, zone dans laquelle le processus d'électropolymérisation peut s'effectuer.
- Pour les autres métaux, il faut un choix judicieux du bain électrolytique ou un prétraitement chimique ou électrochimique du substrat afin de ralentir la cinétique de dissolution du métal de façon à permettre le dépôt du polymère.

Différents travaux ont montrés que le dépôt du film polymère conducteur, comme le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène,... avait été réalisé sur les métaux oxydables.

Les films de polymère ainsi obtenus par électropolymérisation sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- Relative facilité de mise en œuvre.
- Obtention de films d'épaisseur et de structure contrôlée et reproductible.
- Réactions secondaires minimales, grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films.
- Adhérence et homogénéité des films greffés.
- Possibilité d'étude de la croissance et caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique (courant constant) ; le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le balayage de potentiel.

Dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissous en milieu acide. Mais certains polymères comme les phénylène diamine ne sont solubles qu'en milieu organique. La polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre -0,2V et 0,8V pour l'aniline en milieu acide [66]. Le pyrrole est aussi aisément électropolymérisable soit en milieu acide ou neutre et permet l'obtention de film polymère utilisable comme membrane.

L'électropolymérisation de dérivés du pyrrole tels les N-(3-aminoprpyle) pyrrole, N [(3dimethylpyridl-2-yl) amino-propyl] pyrrole a permis l'obtention de membranes fonctionnalisées avec des propriétés modifiées. On peut ainsi préparer des films polymères à propriétés spécifiques par électropolymérisation pour un usage comme capteur chimique. La plupart des auteurs s'accordent actuellement pour interpréter la première étape d'oxydation des amines aromatiques par la formation du radical cation en solution. Ce radical peut ensuite réagir avec un autre radical en solution pour former un dimère puis des chaînes de polymères.

## **I.5- Propriétés de pyrrole et de polypyrrole**

### **I.5.1- Structure et propriétés de pyrrole**

Le pyrrole est un composé qu'on extrait du goudron d'os, il fut analysé pour la première fois par Anderson. Malgré qu'il ressort des premières études menées depuis le début du siècle, sa structure reste mal connue jusqu'aux années quarante [67].

Le pyrrole fait partie des hétérocycles pentagonaux à un hétéroatome, c'est une amine secondaire et ne possède qu'un doublet libre sur l'azote [68], il a une masse molaire de 67,09 g/mole, une densité de 0,9669 (à 25C°) et une température d'ébullition de 130-131 °C [69]. La structure du pyrrole est aromatique, grâce à l'hybridation  $sp^2$  de l'azote qui permet au doublet d'être dans une orbitale p, ça explique les résultats expérimentaux qui donnent au

pyrrole une structure plane et aromatique. L'azote du pyrrole est caractérisé par son effet mésomère donneur qui fait apparaître des charges négatives sur tous les carbones du cycle, ce qui veut dire que le doublet de l'azote est engagé dans la conjugaison et n'est donc guère disponible pour capter un proton, contrairement à la basicité, l'acidité n'est pas contrariée par l'aromaticité[68].

Le pyrrole fut synthétisé pour la première fois par voie électrochimique en 1968 par Bocchi et coll, [69], il est aussi synthétisé par cyclisation de l'aldéhyde succinique en présence de P 2 O5. NH3 ou P2 S5, ou encore à partir du furanne par action à chaud de l'ammoniac de l'eau [67].

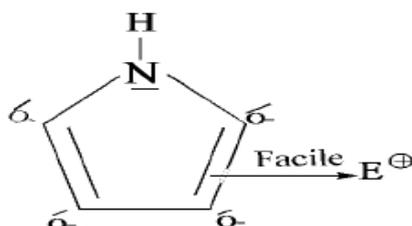


Figure I.5 : Structure chimique du pyrrole.

### I.5.2- Synthèse de polypyrrole

Le premier polypyrrole (PPy) a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole.

Dès 1979, les propriétés électriques de ce polymère suscitent de nombreuses recherches [70], avaient préparé les premiers films auto-supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S/cm [71]. Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de ses propriétés conductrices, de sa bonne stabilité mécanique, de sa bonne stabilité contre les influences environnementales et pour ses propriétés redox intéressantes.

Le polypyrrole est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air à cause de ses chaînes du polymère hautement conjuguées [72]. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre. Il existe plusieurs manières pour synthétiser le polymère avec une conductivité déterminée et une capacité de former des homopolymères ou des composites avec des propriétés mécaniques optimales [73].

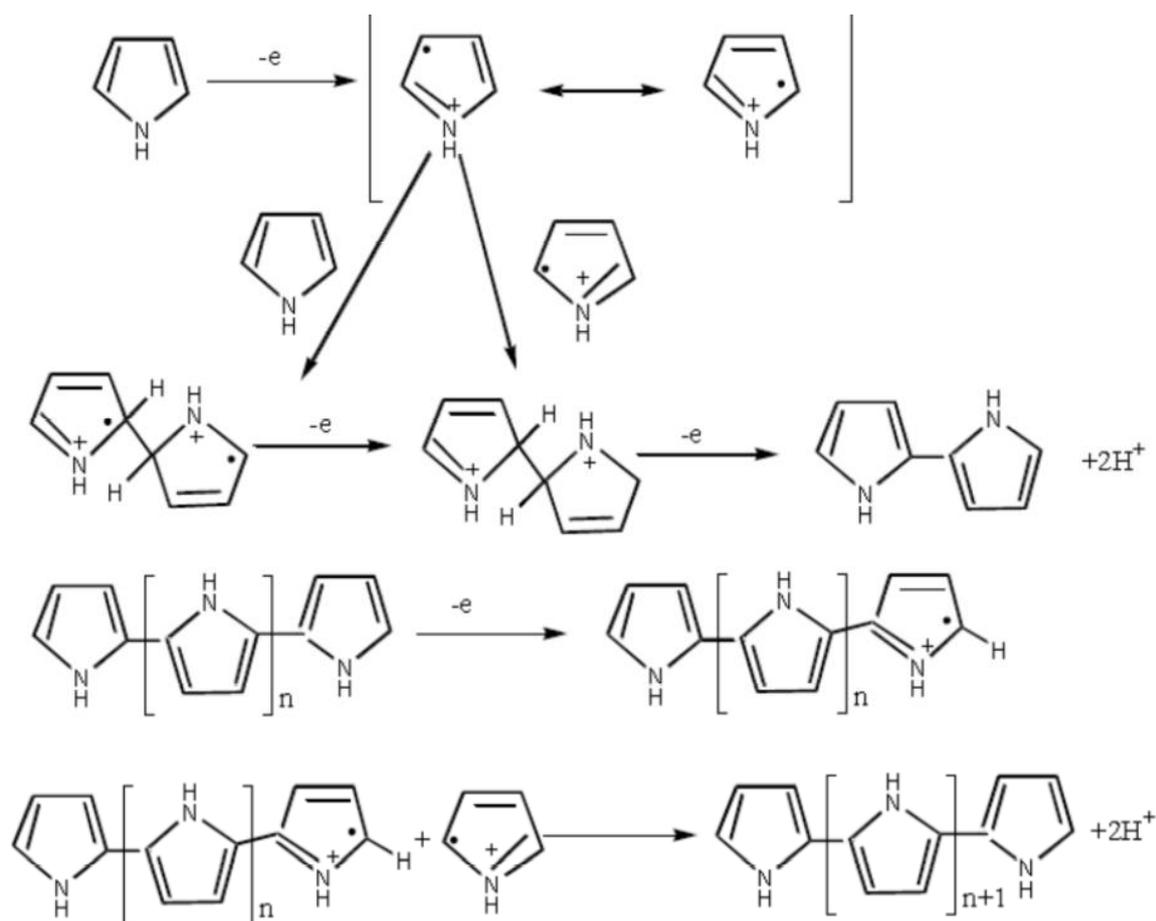


Figure I.6 : Mécanisme de synthèse du polypyrrole

### a- Synthèse par voie électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse de PPy, la procédure d'oxydation électrochimique est utilisée pour former un film mince uniforme [41]. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

L'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

- L'absence de catalyseur (méthode propre).
- Le greffage direct de PPy sur un substrat.
- Le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.

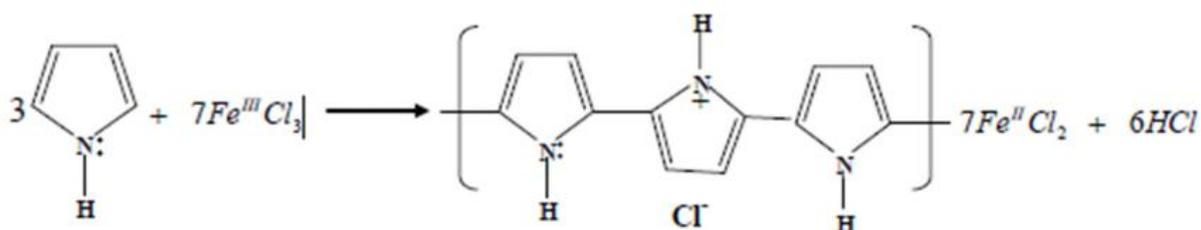
### b- Synthèse par voie chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [74]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants sont possibles : eau, benzène, éthanol, acide sulfonique ...), en y ajoutant un agent oxydant ( $\text{FeCl}_3$ , persulfate d'ammonium,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ag}^+$ ...). Dans un milieu suffisamment oxydant [75], le pyrrole se polymérise en se liant par la position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée [76].

La distribution des polymères obtenus entre les formes précipitées et les formes déposées dépend de plusieurs variables.

A des fins de revêtements des matériaux avec des films de polymères conducteurs, il est souhaitable de déplacer cette distribution vers la forme déposée, puisque la polymérisation en masse peut être diminuée autant que possible. Ceci peut être réalisé habituellement en choisissant les conditions de réaction et le traitement approprié de surface du matériau à couvrir des polymères conducteurs. Bien que la polymérisation en masse ne puisse être supprimée complètement, un rendement assez élevé de dépôts polymériques peut être réalisé par ajustement des conditions de réaction [77].

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes, on peut en donner une Figure correspondante à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de  $\text{FeCl}_3$



*Figure I.7 : Réaction de polymérisation chimique du pyrrole [76].*

### I.6- Notion sur la plante de romarin

Dans ce présent travail nous nous intéressons à l'utilisation de l'extrait brut de la plante romarin comme agent réducteur des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ . Cette voie de synthèse verte permet de former des poudres de métal de cuivre et de l'argent sans ajout de stabilisant ni d'autres produits chimiques. De ce fait, nous avons jugé utile de donner quelques notions sur cette plante.

Le romarin *Rosmarinus officinalis* L. est une plante médicinale originaire du bassin méditerranéen qui pousse à l'état sauvage. Le romarin aime les terrains calcaires et s'accommode très bien à des contrées arides et rocailleuses. On le reconnaît aisément, toute l'année. Ce sont les feuilles, les sommités fleuries, qu'on aura pris le soin de sécher, qui sont souvent utilisées en phytothérapie.

Le romarin a fait l'objet de récentes recherches dans les domaines pharmaceutique et agroalimentaire. Il possède des propriétés anti-inflammatoires et antispasmodiques [78] et une action sur le système nerveux [79]. Le romarin possède d'excellentes propriétés anti-oxydante et antimicrobienne [80].



**Figure I.8:** *Rosmarinus officinalis* L.

Le romarin possède une odeur légèrement camphrée et une saveur piquante et parfumé assez prononcée [81].

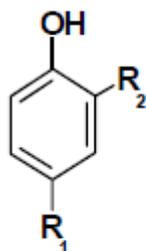
*Tableau I.1 : Composition des éléments nutritifs de romarin séché [82]*

Nutriments	Unités	Valeurs par 100 g
Eau	g	9.31
énergie	kcal	331
protéine	g	4.88
Total des lipides (matières grasses)	g	15.22
Glucides, par différence	g	64.06
Totale des Fibres alimentaires	g	42.6
Calcium, Ca	mg	1,280
Total d'acide ascorbique (vitamine C)	mg	61.2
vitamine B-6	mg	1.740
vitamine B-12	µg	0.00
Total des acides gras saturés	g	7.371
Totaldes acides gras, mono insaturés	g	3.014
Totaldes acides gras, Polyinsaturés	g	2.339

### I.6.1- Composition phénolique

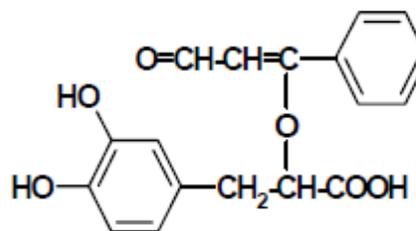
#### I.6.1.1- Les acides phénoliques

Les acides phénoliques présents dans le romarin et à des teneurs importantes sont l'acide rosmarinique, l'acide caféique et l'acide vanéllique [83].



Acide vanéllique : R1 (COOH), R2(OCH3)

Acide caféique : R1 (CH=CH-COOH), R2(OCH3)

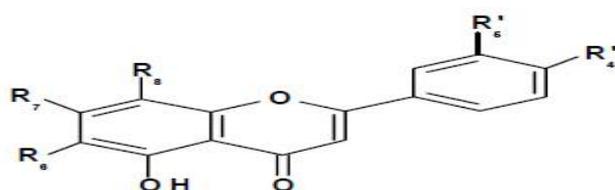


Acide Rosmarinique

Figure 1.9 : structure des acides phénoliques dans le Romarin [83].

### I.6.1.2- Flavonoïdes

Le nom flavonoïde proviendrait du terme flavedo, désignant la couche externe des écorces d'orange, cependant d'autres auteurs supposaient que le terme flavonoïde a été plutôt prêté du flavus (flavus=jaune) [84]. Plus de dix flavonoïdes sont isolés et identifiés dans le romarin, la plupart d'entre eux sont des dérivés de flavones dont : l'apégénine, le genkwanine, le 6-méthoxy genkwanine, etc... [83].



	R6	R7	R8	R4	R5
Apigénine	H	OH	H	OH	H
Genkwanine	H	OCH <sub>3</sub>	H	OH	H
6-méthoxy Genkwanine	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OH
Genkwanine-4- métyl éther	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OH
Lutéoline	H	OH	H	OH	OH
6- méthoxy-Lutéoline -méthyl éther	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	OH	OH
6- méthoxy-Lutéoline	OCH <sub>3</sub>	OH	H	OH	OH
4-,5, 7, 8 tétra -OH-flavone	H	OH	OH	OH	H
6- méthoxyLutéoline 7-glucoside	OH	O-Gu	H	OH	OH

Figure I.10 : Structures des flavones de Romarin.

### I.7- Généralités sur l'acide ascorbique

L'acide ascorbique ou la vitamine C est le plus important antioxydant soluble au niveau des fluides extracellulaires. La vitamine C serait la première ligne de défense contre le dommage oxydatif dans le plasma humain. Elle semble jouer un rôle dans des mécanismes aussi

diversifiés qu'importants au niveau de la santé humaine : réactions immunitaires, oxydation cellulaire, cancer, hypertension, risques cardiovasculaires, cataracte, etc. Son rôle le plus important est l'hydroxylation de la Proline en Lysine durant la biosynthèse du collagène, la protéine structurale la plus importante du corps [85]. La plupart des animaux peuvent synthétiser l'acide ascorbique à partir du glucose, mais les humains et les primates ont perdu l'oxydase gulonolactone requise pour l'étape finale de sa biosynthèse. Donc, les humains dépendent de l'apport alimentaire en vitamine C. Un apport quotidien recommandé en AA est d'environ 70-90 mg ; l'insuffisance se traduit par les symptômes du scorbut, saignements gingivaux, tandis que l'excès en consommation conduit à des calculs urinaires, diarrhée et des convulsions d'estomac [86]. Les sources alimentaires de vitamine C sont les agrumes, les pommes de terre et les tomates.

Outre ses effets antioxydants, l'acide ascorbique a d'autres effets protecteurs au niveau de l'athérosclérose et des maladies cardiovasculaires. Les patients présentant des syndromes coronariens instables ou de l'hypertension ont des concentrations plasmatiques d'acide ascorbique basses et un supplément de vitamine C peut atténuer le défaut de vasodilatation dépendante de l'endothélium [87].

### **I.7.1- Définition de l'acide ascorbique**

L'acide ascorbique (vitamine C) a été découvert en 1912 [88]. C'est une molécule réactive très instable (*Figure. 1.4*). Elle s'oxyde rapidement et se dénature en solution aqueuse [1b]. Elle joue un rôle important dans le métabolisme de l'être humain et de nombreux autres mammifères. Ses activités biologiques viennent de son puissant potentiel réducteur ( $E^\circ = -0,29$  V) [89]. Ce nom signifie littéralement anti-scorbut qui est une maladie due à une déficience en vitamine C.

Chimiquement parlant, il s'agit de l'acide L-ascorbique ( $C_6H_8O_6$ ), un des stéréoisomères de l'acide ascorbique.

En raison de l'importance de l'AA dans le cycle de vie, sa détermination en solution aqueuse a acquis une importance accrue dans plusieurs secteurs de la chimie analytique, comme dans l'industrie pharmaceutique [90]. Les procédures traditionnelles pour la détermination d'AA sont généralement basées sur des méthodes enzymatiques [86], sur le titrage avec des agents oxydants ; comme l'iode, l'analyse HPLC [91] ou la détection UV-vis [90].

Il peut être facilement oxydé électrochimiquement sur des électrodes conventionnelles [92]. Cependant, l'oxydation directe de l'acide ascorbique à l'électrode nue exige une surtension

élevée qui se traduit par l'encrassement de l'électrode par ses produits d'oxydation avec une mauvaise reproductibilité, faible sélectivité et la sensibilité [91].

Par conséquent, les progrès récents dans les industries alimentaires et pharmaceutiques et la nécessité d'une évaluation nutritionnelle ont nécessité l'élaboration d'une méthode sélective, simple et précise pour sa détermination [93]. Vu sa sélectivité et sa sensibilité, une méthode électrochimique pour déterminer l'AA a été un sujet d'intérêt considérable. Une variété d'exemples a été proposée. Il s'agit notamment d'une électrode de carbone vitreux et une électrode de pâte de carbone avec des complexes et des composés organiques.

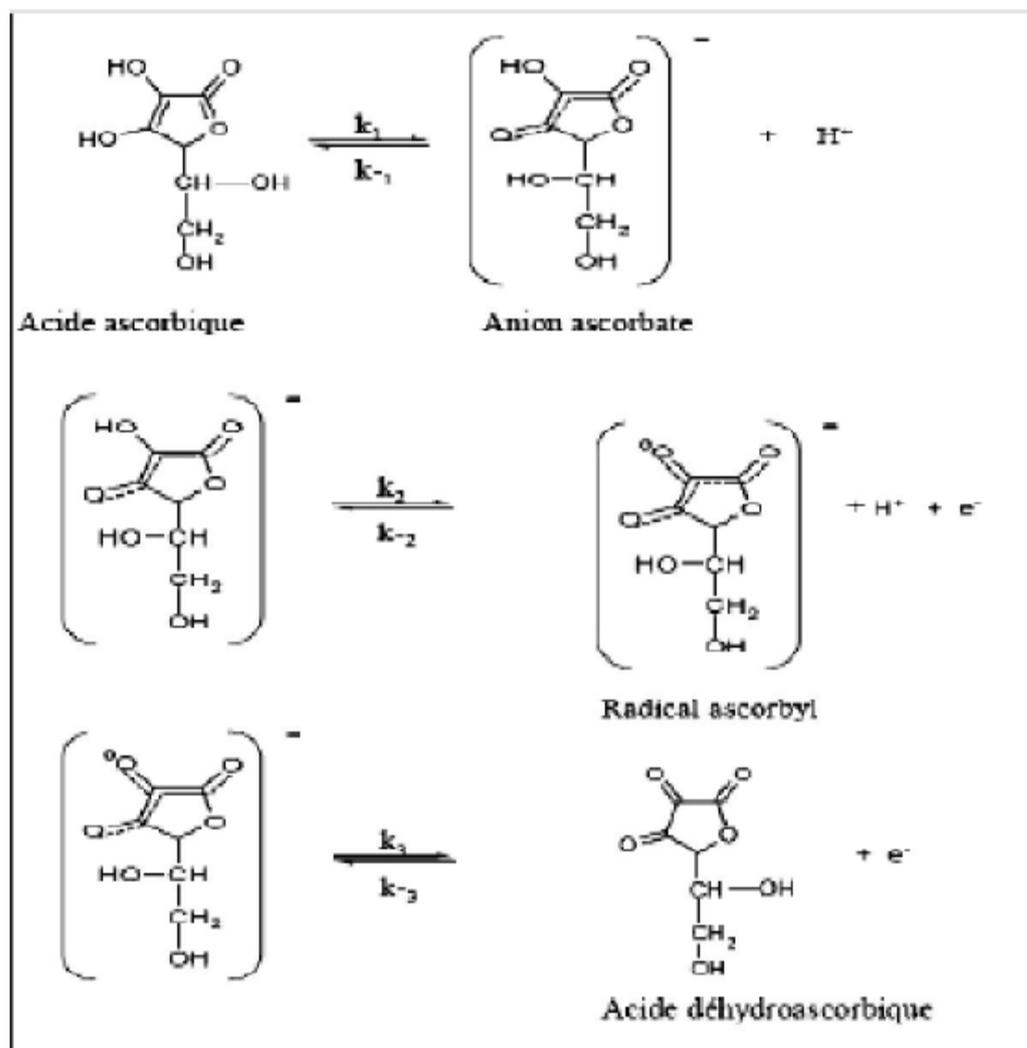
Il est à signaler que la voltampérométrie avec électrodes modifiées chimiquement assure la rapidité, la sensibilité, et la sélectivité pour la détermination d'un certain nombre de substances biologiquement actives.



*Figure I.11 : Structure chimique de l'acide L-ascorbique.*

### **I.7.2- Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique**

L'acide ascorbique est un diacide dont les pKa respectifs sont égaux à 4,25 et 11,7 à 25°C. Son oxydation a été étudiée sur différentes électrodes ; à goutte de mercure, vitreux et platine. L'oxydation de l'acide ascorbique conduit à la formation de l'acide déhydroascorbique qui s'hydrate rapidement en donnant un composé bicyclique. La figure (Figure I.12) illustre le mécanisme de cette réaction [94, 95].



*Figure I.12 : Mécanisme de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu neutre et acide sur une électrode de platine.*

## Références Bibliographique

---

- [1] T. Guinochet, *Phytosociologie*, Ed. Masson, France (1973).
- [2] B. Jeun. *Pharmacognosie, phytochimie-plante médicinale*. 1999. 3<sup>ème</sup> édition
- [3] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche; M. M. Bettahar, J. Belloni, J. L. Marignier. *J. Radiat. Phys. Chem.* 74 (2005) 18.
- [4] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, J. Amblard, M. Mostafavi, *Electroanal. Chem.* 269 (1989) 375.
- [5] J. Amblard, J. Belloni, O. Platzer, *J. Phys. Chem.* 88 (1991) 835.
- [6] M. Horisberger, M. T. Volanthen, *Histochemistry*. 77 (1983) 37.
- [7] S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltész, A. M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nature Biotechnology*. 22 (2004) 93.
- [8] R.P. Paris, H. moysé. *Matières médicales*. Tome II, 2<sup>e</sup> édition Masson. (1971) 277.
- [9] M. Hosokawa, *Nano particle Technology Handbook*, (Elsevier B.V), (2007).
- [10] M. Tahar, « *développement de matériaux d'électrodes composites par incorporation de particules métalliques dans des films de polymères complexant, application en électrocatalyse* », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif -1, (2013).
- [11] F. Piozzi, *J. Phytochemistry*, 3 (1994) 125.
- [12] Deans et al, *J. Essent. Oil Res.*, 10 (1998) 618.
- [13] Paris et al, *effect of Carnosolic Acid Products*, 56(8) (1993) 1426.
- [14] K. Schwarz and W. Ternes, *Z. Lebenswissenschaften*, 195 (1992) 99.
- [15] S. Devaramani, P. Malingappa, *Electrochim. Acta*, 85 (2012) 579. [10] H. Helia, I. Eskandarib, N. Sattarahmadyc, d, A.A. Moosavi-Movahedie, *Electrochim. Acta.*, 77 (2012) 301.
- [16] V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, *Surf Sci.* 526 (2003) 535.
- [17] R. Busani, M. Folker, O. Chesnovsky, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 3836.
- [18] M. Tahar, « *développement de matériaux d'électrodes composites par incorporation de particules métalliques dans des films de polymères complexant, application en électrocatalyse* », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif -1, (2013).
- [19] H. Bönnehan, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2455,
- [20] Z. He, J. Chel, T. Liu, H. Tang, W. Deng, Y. Kuang; *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 396.
- [21] V. Sanz. Carralero, M.L. Mena, A. Gonzalez-Cortes, P. Yanez-Sedeno, J. M. Pingarron, *Anal. Chim. Acta.* 528 (2005) 1.
- [22] M. Faraday, *Philos Trans. R. Soc. London*, 147 (1857) 181.

## Références Bibliographique

---

- [23] T. H. Graham" *Philos Trans. R .Soc.* London, 151(1861)196.
- [24] W. DJEGHBOUB, « *Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium Synthétisées sous irradiation* », mémoire de magister en Rayonnement et Applications, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [25] M. Tchangna, *Nature*, (2008) 42.
- [26] M. Meena Kumari, J. Jacob, D. Philip. *Spectroc. Acta A*, 137 (2015) 185.
- [27] T.K. Ali, O.Muhammad, U. Ikram, M. Ali, Z.K. Shinwari, M. Malik, *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Accepted Manuscript, Available online( 2018).
- [28] I. Bibi, N. Nazar, M. Iqbal, S. Kamal, H. Nawaz, S. Nouren, Y. Safa, K. Jilani, M.Sultan, S. Ata, R. Fariha, M. Abbas, *Advanced Powder Technology* 28 (2017) 2043.
- [29] S.Ghasemi, J. B. Raoof, F. Chekin and R. Ojani, *Indian Journal of Chemistry*, 56A(2017)843.
- [30] W. Li, R. Ouyang, W. Zhang, S. Zhou, Y. Yang, Y. Ji, Y. Yang, K. Feng, X. Liang, M. Xiao, Y. Miao, *Electrochimica Acta*, 188 (2016) 197.
- [31] S. Amertharaj, M.A. Hasnat, N. Mohamed, *Electrochimica Acta*, 136 (2014) 557.
- [32] [B. Sadeghi, F. Gholamhoseinpoor, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134 (2015) 310.
- [33] G.M. Nazeruddin, N.R. Prasad, S.R. Waghmare, K.M. Garadkar, I.S. Mulla, *Journal of Alloys and Compounds*, 583 (2014) 272.
- [34] S. Yallappa, J. Manjanna, M.A. Sindhe, N.D. Satyanarayan, S.N. Pramod, K. Nagaraja, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 110 (2013) 108.
- [35] S. Shiv Shankar, Akhilesh Rai, Absar Ahmad, and Murali Sastry, *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 496.
- [36] R. M. C, M. Zhoa, L. Sun, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 181.
- [37] Y. Niu , L. K . Yeung, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 23 (2001) 6840.
- [38] H. Bönemann, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1200.[30] J. U. Köhler, J. S. Bradley, *Catal. Lett.* 45 (1997) 203.
- [39] N. T. L. Hien, « *Elaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat de fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion* », Thèse de Doctorat, Paris VI, France (2002).
- [40] H. Helia, I. Eskandarib, N. Sattarahmadyc,d, A.A. Moosavi-Movahedie, *Electrochim.Acta* 77 (2012) 301.

## Références Bibliographique

---

- [41] Bo Zhao, Yan Li, Huiling Tong, Yuqun Zhuo, Long Zhang, Jian Shi, Changhe Chen, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 868.
- [42] N. Hellal, « *préparation de matériaux d'électrode par le dépôt de films de polymère conducteur ou non contenant des ligands organiques* », Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif (2011).
- [43] B. Halliwell, *J.M.C. Gutteridge*. Oxford UK. 44 (1999) 204.
- [44] S. Chairam, W. Sriraksa, M. Amatatongchai and E. Somsook, *Sensors* 11(2011)10166.
- [45] S.-R. Cao, R. Yuan, Y.-Q. Chai, L.-Y. Zhang, X.-L. Li, and R. Chai, *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12)(2006)H223.
- [46] D. Xavier Silva, A. D. Giraldo Zuniga, enciclopédia biosfera, *Centro Científico Conhecer - Goiânia*, 8(14)(2012) 1927.
- [47] H.Makhloufi née Hammache, « *Modification par cémentation électrochimique d'électrodes de polypyrrole électropolymérisé sur un substrat de fer en milieu d'acide oxalique : Etude des comportements catalytiques et de corrosion en milieux aqueux* », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif (2006).
- [48] A.Belgaid, « *Modification par cémentation électrochimique des films de polyorthométhoxyaniline(POMA) et de son copolymère (POMA+PPy) obtenus sur un substrat inerte : Etude de leurs comportements électrocatalytiques* », Mémoire de magister, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2004).
- [49] R. Aitout « *Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni,) sur des films de polymères conducteurs (Poly-orthométhoxyaniline (POMA) et Polyaniline (PANI)* », Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2006).
- [50] S.Mokrane, « *Mise au point de matériaux à base de polypyrrole : Etude de leur comportement électrochimique et leur activité électrocatalytique par suite de leur modification avec des particules de platine* », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif (2008).
- [51] R.N.Adams, *Anal. Chim*, 30 (1958) 1576.
- [52] S. Bouchareb :« *Etude comparative électrochimique et computationnelle de dérivés d'azométhines* » ; mémoire de magister de l'université Mentouri Constantine (2012)
- [53] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett*; 39 (1977) 1098.
- [54] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed*; 40 (2001) 2591.
- [55] J. R. Reynolds and A. J. Epstein, *Adv. Mater*; 12 (2000) 1565.

## Références Bibliographique

---

- [56] P. Arnaud, *cours de chimie organique*, 15<sup>ème</sup> Edition dunod, 1990.
- [57] P. Delahay; *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1953.
- [58] R. Nicholson, I. Schain; *J. Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [59] R. M. Sil Verstein, G. C. Basler, T.C. Morill, *Identification spectrométrique de composés organique*, Editeur WILEY & SONS 1991.
- [60] M. Chavanne, G.J. Beaudoin, A.Jullien, *Chimie Organique expérimentale*, Edition Modulo belin.
- [61] S. Etienne et L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Paris, (2002).
- [62] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, *Synth. Met*; 96 (1998) 177.
- [63] Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci.*, 13, 1943 (1975).
- [64] Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Chem*, Ed. 12, 11 (1974).
- [65] J. H. Edwards, E.A. Zakhaova, V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva, *Anal. Chem*, 56, 1000 (1996).
- [66] C., Oudet, *Polymère : Structure et Propriétés*, Ed. Masson, Paris, 1993, pp. 206- 208
- [67] S.K.Dhawan et D.C.Trivedi, *Syn.Met.*, 60 (1993)67.
- [68] S.Sathingarayanan, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 839.
- [69] X.G.Liu, M.R.Huang, Y. Lin, Y.L.Yang, *Polymer* 42 (2001) 3427.
- [70] : A. Angel, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 (1916) 283
- [71] : FerideTezal « *In partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in chemistry* », Thèse de Doctorat (2007).
- [72] : Makhlufi Mohamed Cherif, « *Elaboration et caractérisation de nanocomposites conducteurs PPy /TiO<sub>2</sub> à conductivité électrique et performances capacitives améliorée, en vue de l'utiliser comme matière active dans les supercondensateurs* », Mémoire Magistère, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2016.
- [73] : Akkouch Adil, « *Incorporation de fibronectine et d'albumine de sérum bovin à un biopolymère composé de polypyrrole et de poly (l'acide lactique) pour promouvoir la régénération tissulaire* », Thèse, Université Laval Québec, (2008).
- [74] : A. Angel, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 (1916) 283.
- [75] : FerideTezal « *In partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in chemistry* », Thèse de Doctorat (2007).
- [76] : S. Machida, S. Miyata, T.Techagumpuch, *Synthetic Metals*, 31 (1989) 743.
- [77] : S. Ziane et I.Zeggane, « *Modification par cémentation électrochimique du film de*

## Références Bibliographique

---

- polypyrrole (PPy) synthétisé sur un substrat inerte et études de son comportement électrocatalytique vis-à-vis de la réduction proton* », Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, (2004).
- [78] (Gianmario et al., 2007).
- [79] (Gonzalez et al., 2007 ; Suzana et al., 2007).
- [80] (Jones, 1998 ; Thoresen et Hildebrand, 2003).
- [81] QA International Collectif; « *La mini-encyclopédie des aliments* » ; Québec Amérique ; 2008 ; 616 p.
- [82] *USDA National Nutrient Database for Standard Reference*; Release 24; 2011.
- [83] Zoubeidi.C ; « *Etude des antioxydants dans le Rosmarinus officinalis .Labiataea* »; thèse de magistère ; université de Ouargla ; 2004.
- [84] Zeghad.N ; « *Etude du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales d'intérêt économique (Thymus vulgaris, Rosmarinus officinalis) et évaluation de leur activité antibactérienne* » ; thèse de magistère, université de Mentouri ; Constantine ;
- [85] J.C.E. Planté, Thèse de doctorat, *école nationale vétérinaire d'alfort*, 2003
- [86] G. Hua, Y. Guo, Q. Xue, S. Shao, *Electrochim. Acta*, 55 (2010), pp. 2799–2804.
- [87] J. Turgeon, *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, 2012.
- [88] P. Borel, *Annales de Biologie Clinique*. Volume 60, N 4, 451-61, Juillet - Août 2002, Dossier : Vitamines et biofacteurs.
- [89] N. Belkheiri, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, 2010.
- [90] J.M. Zen, D.M. Tsai, A.S. Kumar, V. Dharuman, *Electrochem. Commun.*, 2 (2000), pp. 782–785.
- [91] P.R. Roy, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Electroanal. Chem.*, 561 (2004), pp. 75–82.
- [92] J.B. Raoof, R. Ojani, A. Kiani , *Electroanal. Chem.*, 515 (2001), pp. 45–51.
- [93] J.B. Raoof, R. Ojani and H. Beitollahi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 534 – 548.
- [94] F. Sekli-Belaidi, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, 2011.
- [95] O. Eve, *Thèse de doctorat*, Université de Grenoble, 2011.

# CHAPITRE II

## CONDITIONS EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

---

*Ce chapitre a pour but de présenter les conditions et les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans le cadre de cette étude.*

*Dans ce contexte, nous décrivons le protocole expérimental préconisé pour la préparation de l'extrait de la plante de romarin, ainsi que les étapes de la synthèse verte des nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent (Cu et Ag) en utilisant comme agent réducteur l'extrait aqueux de la plante de romarin. Une description du matériel utilisé et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées.*

*Les méthodes d'analyse utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.*

---

**II.1- Conditions expérimentales****II.1.1- Préparation de la plante de romarin**

L'extrait de la plante de romarin étudié est obtenu par la méthode à reflux dans l'eau distillée selon la procédure suivante :

- La plante de romarin fraîchement récoltée, lavée et mise à sécher dans une étuve à température de 40 °C afin d'éliminer toute trace d'eau.
- La plante séchée est broyée pour obtenir une poudre homogène et très fine.

**II.1.2- Préparation de l'extrait de la plante de romarin**

Plusieurs méthodes sont employées pour l'obtention de l'extrait de romarin, le procédé d'extraction utilisé dans ce travail est la méthode à reflux dans l'eau.

- Un mélange de 10 g de la poudre de romarin et 100 ml d'eau distillée dans un ballon qui est placée dans un chauffe ballon et l'ensemble est porté à l'ébullition pendant une heure.
- Lors de ce système de chauffage, les vapeurs qui s'échappent du ballon, traversent un réfrigérant et se condensent, puis reviennent dans le ballon.
- L'échantillon est laissé macérer durant une nuit.

L'extrait est séparé à l'aide d'une filtration sous vide, dans le filtrat et conservé dans un flacon fermé et mis à l'abri de la lumière et au frais.

**II.1.3- Synthèse des nanoparticules de l'argent (Ag) et de cuivre (Cu)**

Dans la littérature, différents types d'extraits de plantes sont utilisés comme réducteurs pour réaliser la synthèse de catalyseurs ayant la même composition et les mêmes propriétés.

En effet, il a été reporté que les biomolécules présentes dans les extraits des plantes peuvent être utilisées pour réduire les ions métalliques aux nanoparticules. Ainsi, la méthode utilisée au cours de cette étude n'est pas unique. Le réducteur utilisé ici est l'extrait de la plante de romarin obtenu à reflux dans l'eau. En ce qui concerne les sels métalliques, nous utilisons pour le cuivre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (Sigma-Aldrich 98%) et pour l'argent  $\text{AgNO}_3$  (Merck 99,8%). De l'eau distillée constitue la phase aqueuse contenant les sels métalliques. L'agent réducteur utilisé est l'extrait de la plante de romarin obtenu par la méthode à reflux dans l'eau distillée.

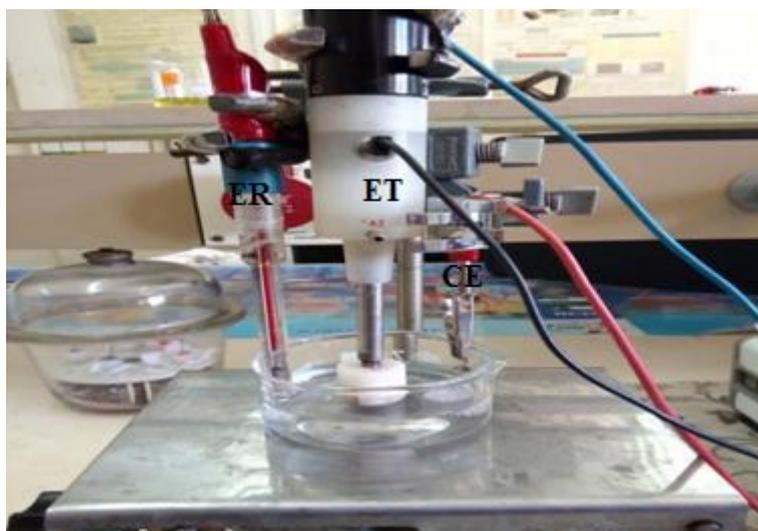
Les paramètres susceptibles d'assurer la synthèse des nanoparticules métalliques (Cu, Ag) ont été fixés :

- La concentration en sel métallique dans la phase aqueuse sera de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Le volume de l'extrait de la plante de romarin est fixé à 20ml car à des volumes inférieurs, le rendement en particules métalliques est très faible.
  - La solution réductrice (20ml) (extrait de la plante de romarin) est versée dans la solution contenant le sel métallique et le tout mis sous agitation jusqu'à ce que la solution limpide devienne instantanément trouble, suite à la formation des nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent (NPs Cu et NPs Ag).
  - L'agitation est maintenue pendant 1 heure pour l'argent et 2 heures pour le cuivre de façon est-ce que le rendement en nanoparticules soit maximal.
  - Les NPs Cu, Ag obtenues ont été purifiées par centrifugation pendant 20 min, lavée avec de l'eau distillée et séchée à l'étuve à température 70°C pendant 24 heures, afin d'éliminer les traces de l'extrait et d'obtenir une poudre métallique.
- Par la suite, ces NPs métalliques ont subi une calcination dans un four à température 500°C durant 4 heures à une vitesse de 10°C/min.

#### II.1.4-Cellule électrochimique

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



*Figure II.1 : Cellule électrochimique composée de trois électrodes.*

### II.1.5-Electrodes

Les caractéristiques des trois électrodes utilisées dans les tests électrochimiques de la détection de l'acide ascorbique sont les suivantes:

#### a- Electrode de travail (ET)

Les films de PPy sont électrosynthétisés sur une électrode de fer à disque tournant de section cylindre de  $0,785 \text{ cm}^2$

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif de grandeur de plus en plus fin (P320, P600, P1000, P1200, P4000) jusqu'à l'obtention d'une surface lisse, brillante. Elles sont ensuite rincées à l'eau distillée et essuyé avec du papier absorbant.

#### b- Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée pour l'étude électrochimique est une électrode au calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) saturée en chlorure de potassium (KCl). Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte. Le potentiel de cette électrode est :  $E_0 = 0,2425 \text{ V}$  par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène à  $25^\circ\text{C}$ .

#### c- Contre électrode (CE)

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

### II.1.6-Solutions électrolytiques

#### II.1.6.1-Milieus de synthèse

L'électropolymérisation du pyrrole sur l'acier est réalisée dans une solution contenant  $0.1\text{M}$  d'acide oxalique ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) (98%) de qualité BIOCHEM à  $\text{pH}=7$  et  $0.1\text{M}$  de pyrrole (CHN) d'origine (Merck RP).

Pour la synthèse des films de PPy NPs métalliques, la quantité des NPs métalliques dans la solution du monomère pyrrole étais de  $3,5\text{g.L}^{-1}$ ,  $7\text{g/L}$  et  $10\text{g/L}$ .

#### II.1.6.2-Milieus de détection

Les tests d'oxydation de l'acide ascorbique ( $H_2A$ ) à partir des électrodes modifiées par des NPs (Ag, Cu) calcinées à différents teneurs sont réalisés dans une solution d'acide ascorbique ( $C_6H_8O_6$ ) à différents concentrations (0mM, 5mM, 7mM, 9mM, 10mM, 12mM, 14mM, 16mM, 18mM et 20mM). En ajustant son pH avec une solution tampon phosphate 0,1M, pH = 7 préparée à partir de deux sels de phosphate :

-Potassium dihydrogénophosphaté ( $KH_2PO_4$ ) (BIOCHEM, 98%).

-Di-potassium hydrogénophosphaté ( $K_2HPO_4$ ) (BIOCHEM, 99%).

### II.1.6.3-Elaboration d'électrodes composites de structure Acier/PPy/PPyNPs/PPy

Les expériences électrochimiques ont été réalisées, à température ambiante, dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

La première étape consiste en la préparation d'un film fin de polypyrrole (PPy) par la réaction d'électropolymérisation du pyrrole. Le bain électrolytique est constitué d'une solution d'acide oxalique  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  et du pyrrole  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ . Le dépôt du film de PPy est réalisé sous une densité de courant de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  durant 10 min. L'électrode modifiée ainsi élaborée est le film de PPy sur la surface de l'acier ; noté : AC/PPy.

Dans la seconde étape, on réalise la réaction d'électropolymérisation du pyrrole en présence de  $3,5 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $7 \text{ g.L}^{-1}$  ou  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de NPs métalliques (CuONPs ou AgONPs) en suspension dans la solution d'électrolyse. Cette suspension de ces NPs métalliques dans le milieu de synthèse est assurée par une agitation permanente maintenue pendant l'expérience. Le dépôt du film fin est réalisé sous une densité de courant de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  durant 9 min. On réalise ainsi l'électrode modifiée AC/PPy/PPyNPs.

Une troisième couche de PPy est finalement déposée sous la même densité de courant de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  durant 60 secondes. On réalise ainsi l'électrode modifiée pour une application à l'électrocatalyse de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique, noté : AC/PPy/PPyNPs/PPy, la couche externe de PPy protégera les NPs métalliques vis-à-vis du milieu de la détection de l'acide ascorbique.

### II.2-Dispositifs électrochimiques utilisés

Les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide de deux dispositifs :

- Le premier comporte un Voltalab de type PGP 201 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps (figure II-2). Les électrodes : de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au Voltalab. Le tout est relié à un micro-ordinateur «Dell» et les mesures sont

conduites grâce au logiciel d'application « Volta Master 1 Version X9425 – 2,1 No : 905 V21 N 045 » développé sous Windows.



*Figure II.2 : Dispositif expérimental de type Volta Master (VM1).*

- Le deuxième est constitué d'un seul appareil de mesure de marque AUTOLAB intégrant un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) Version 4.9 (figure II-3). Les expériences de la détection de l'acide ascorbique à des vitesses de balayage supérieures à 10 mV/s ont été réalisées sur cet appareil.



*Figure II.3 : Dispositif expérimental de type AUTOLAB.*

## **II.3- Méthodes expérimentales d'étude**

### **II.3.1- Méthodes électrochimiques**

Pendant notre étude on a utilisé différentes méthodes électrochimiques qui sont présentées comme suit :

#### **II.3.1.1-Voltamétrie cyclique**

La voltamétrie cyclique est l'une des techniques électrochimiques les plus largement utilisées. Son avantage provient de la richesse des informations qualitatives et quantitatives

collectées dans une durée de temps courte. Elle consiste à réaliser un balayage de potentiel linéaire aller-retour entre deux bornes de potentiel et de mesurer l'intensité du courant d'électrolyse. [1]

En voltamètre, le potentiel  $E$  appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant  $i$  est mesuré en fonction de  $E$ . Le voltampérogramme  $i=f(E)$  ainsi obtenu, renseigne sur les processus électrochimiques qui déterminent sa forme. En effet, les pics de courant observés sur ces courbes traduisent la cinétique d'une réaction électrochimique dont la vitesse dépend essentiellement de la concentration et de la nature des espèces électroactives en solution.

En voltamétrie, l'évolution de la tension a pour expression [2] :

$$E = E_i \pm v_b t \quad (\text{II-1})$$

Avec:

$E$ : Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt)

$E_i$ : Potentiel initial appliqué à l'électrode

$v_b$  : Vitesse de balayage,  $v_b = dE/dt$  (V/s)

$t$ : Temps (s)

On peut, en particulier, envisager d'effectuer un balayage retour immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel en inversant le sens de l'évolution de  $E$  (en conservant la même vitesse de balayage qui devient  $-v_b$ ).

Le signe (+) dans l'équation (II-1) correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe (-) à un balayage vers les tensions négatives. L'évolution temporelle du courant  $I(t)$  qui traverse le système électrochimique au cours de la voltamétrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur  $E(t)$  porte le nom de voltamogramme ou voltampérogramme. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage (Figure II.3). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont présentées sur la Figure II.4:

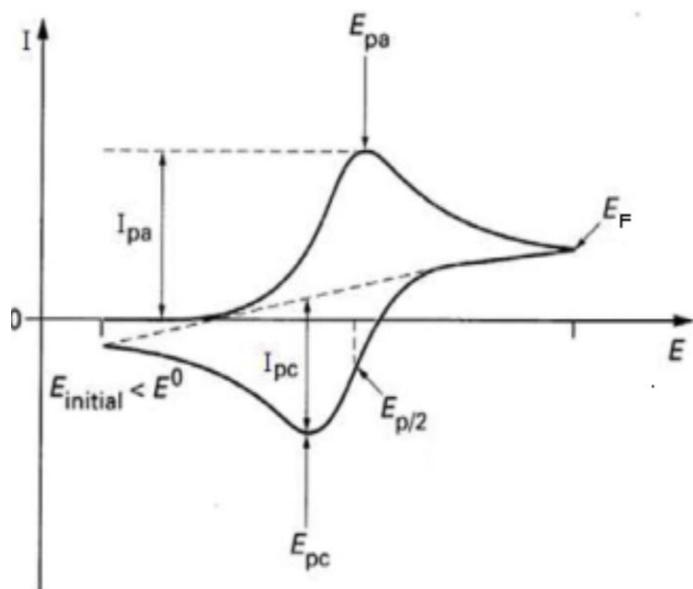
$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa_{1/2}}$ ,  $E_{pc_{1/2}}$  : potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$\Delta E$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

Le principe de la voltamétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation.

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltamogrammes. (Figure II.4)

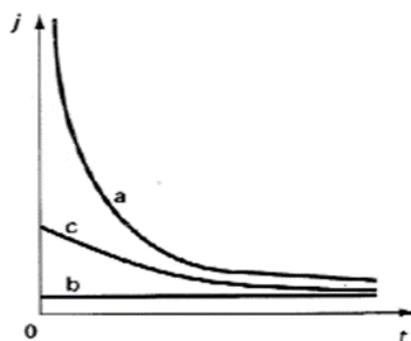


*Figure II.4 : Allure générale d'un voltamogramme cyclique et ses grandeurs.*

A cause de sa simplicité la voltamétrie cyclique reste une méthode d'analyse très utilisée pour la caractérisation des électrodes modifiées. On peut étudier, par cette technique, la cinétique d'une réaction électrochimique et le comportement des espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode qu'il s'agisse de monocouches ou de polycouches. Cette technique permet également de déterminer les charges électriques sous les pics d'oxydation,  $Q_{ox}$ , et de réduction,  $Q_{red}$ , par intégration des pics d'oxydation ou de réduction du système rédoxs.

### II.3.1.3- La chronoampérométrie

La chronoampérométrie permet d'appliquer un potentiel fixe  $E$  et de mesurer la variation de courant qu'il en résulte. L'évolution de la variation de densité de courant  $i$  en fonction du temps pour un saut de potentiel de  $E_i$  à  $E_f$  varie suivant la nature du système utilisé (rapide, quasi-rapide ou lent) comme l'illustre la Figure II.5.



*Figure II-5 : Principe de la chronoampérométrie dans le cas d'une réaction de transfert de Charge(a) rapide, (b) lent et (c) quasi-rapide.*

## II.3.2- Méthodes d'analyses

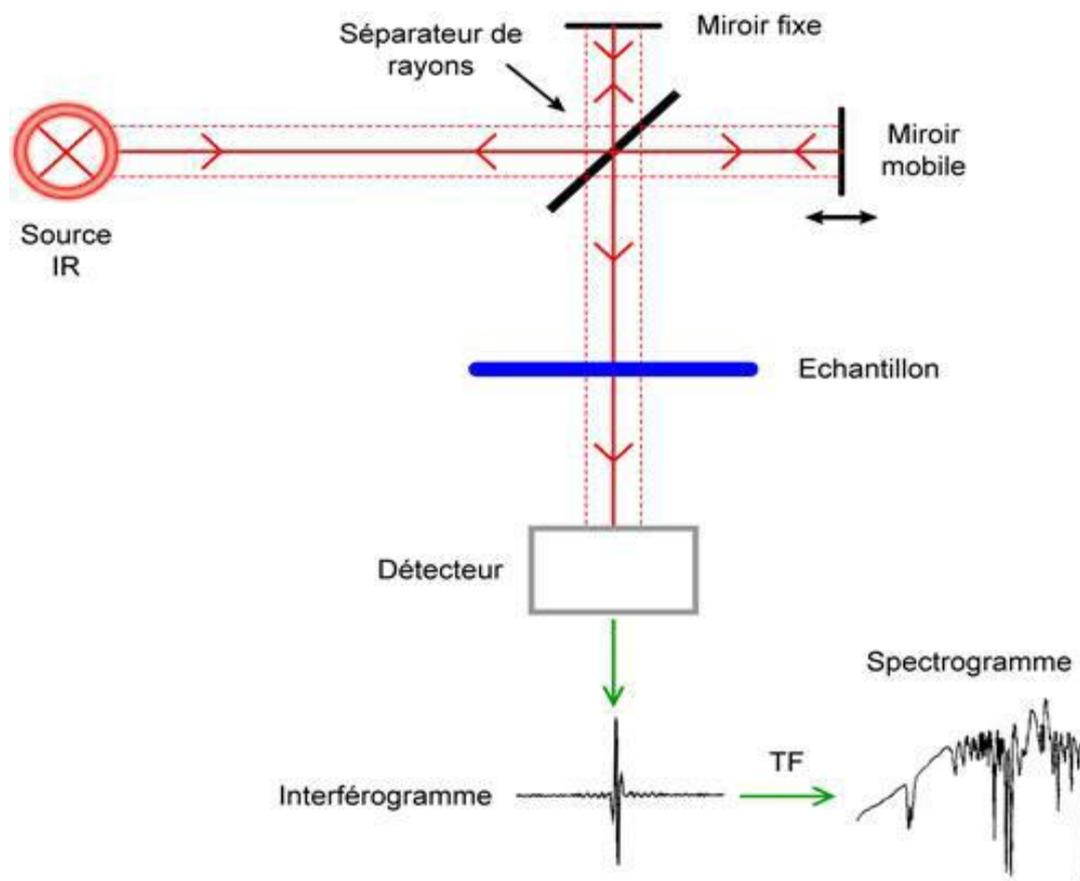
### II.3.2.1- Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise [3].

Le principe de fonctionnement d'une spectroscopie infrarouge est de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [4].

En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe » sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [5].

Ainsi, la spectroscopie infrarouge est puissante pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [6].



*Figure. II. 6: Schéma de principe de spectroscopie d'absorption infrarouge [7].*

**La figure (II.6)** : représente le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. La source ETC (Electronically Temperature Controlled) EverGlo™ émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers un interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (deux fois 25%) sont recombinaés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons (beamsplitter, semiréfléchissant composé d'un substrat en KBr recouvert de multiples couches diélectriques, Vectra-Piezo™) est enregistrée par le détecteur (DTGS TEC, DéterrâtesTri Glycine Sulfate Temperature ElectronicallyControlled) en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c.-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme.

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à Transformé de Fourier de marque Shimadzu, modèle IR Affinity-1 dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4500  $\text{cm}^{-1}$ , correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Les catalyseurs non calcinés et calcinés de cuivre ou de l'argent sont préparés sous forme de pastille. Pour

cela, 1,4 mg de la poudre métallique de cuivre ou de l'argent est mélangé avec 80 mg de KBr (utilisé comme un support et n'absorbe pas dans le domaine infrarouge), le tout est broyé à l'aide d'un mortier puis comprimé sous pression réduite 80bar afin de former de fines pastilles. Cette dernière est positionnée dans un porte échantillon qui est introduit dans la cellule infrarouge pour détecter et identifier les groupements d'atomes.

### II.3.2.2- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX), permet d'étudier la structure cristalline des couches minces déposées sur une plaque et d'identifier les nouveaux composés susceptibles de se former à l'interface entre le métal et la substance déposée. La diffraction des rayons X est la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux.



*Figure II.7 : Diffraction des rayons X*

### Principe de la diffraction des rayons X(DRX)

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = p\lambda \quad (\text{II.2})$$

$\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$d$  : la distance entre les plans réticulaires.

$\theta$ : l'angle du faisceau incident (généralement  $\theta = 2\theta$ ).

$p$  : l'ordre de diffraction.

Lorsque l'ensemble des rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les longueurs d'onde réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

La diffraction des rayons est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallines, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture [7].

### **II.3.2.3- Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante.

Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le spectromètre utilisé est de marque FEI Quanta 200.

### **II.3.2.4-Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX)**

Le spectromètre est généralement couplé avec le MEB. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Les Analyses sont possibles sur des échantillons petits ou grands à conditions qu'ils puissent entrer dans l'enceinte du MEB. Ils peuvent être massifs ou minces qui supportent le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique. Le faisceau pénètre environ 1µm de profondeur.

## Références Bibliographiques

---

- [1] F. Sekli-Belaidi, « *Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin* », Thèse doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2011).
- [2] D. OUKIL, « *préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPY/Fe(CN) 6<sup>3-</sup> : Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique* », Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2007).
- [3] W. Djeghboub, « *Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation* », Mémoire de magistère, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [4] J. M. BROWN. *Molecular Spectroscopy*. Oxford University Press, 1998, p.45
- [5] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure. In Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1945.
- [6] B. WOJTKOWIAK et M. CHABANEL. *Spectrochimie Moléculaire. Technique et Documentation*, 1977
- [7] N.Sait, D.Amrane « *Elaboration et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposés pour des applications photovoltaïques* », Mèmoire de master, université de Bejaia, (2017).

# CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSION

---

*Ce chapitre est consacré à l'étude de la synthèse des nanoparticules de Cu et d'Ag par l'extrait de la plante de romarin «rosmarinus officinalis» comme agent réducteur. Le choix est porté sur cette méthode verte de synthèse vu son impact positif vis-à-vis de l'environnement.*

*Ces nanoparticules métalliques sont testées dans la réaction d'oxydation électrocatalytique de l'acide ascorbique en milieu aqueux en utilisant une électrode modifiée constituée d'un film feuilleté composé de deux couches de PPy (interne et externe) et une couche intermédiaire de PPy et de nanoparticules métalliques calcinées (PPyAgONPs et PPyCuONPs). Pour réaliser cette étude, nous avons conjointement mis en œuvre des méthodes électrochimiques ainsi que des techniques d'analyse.*

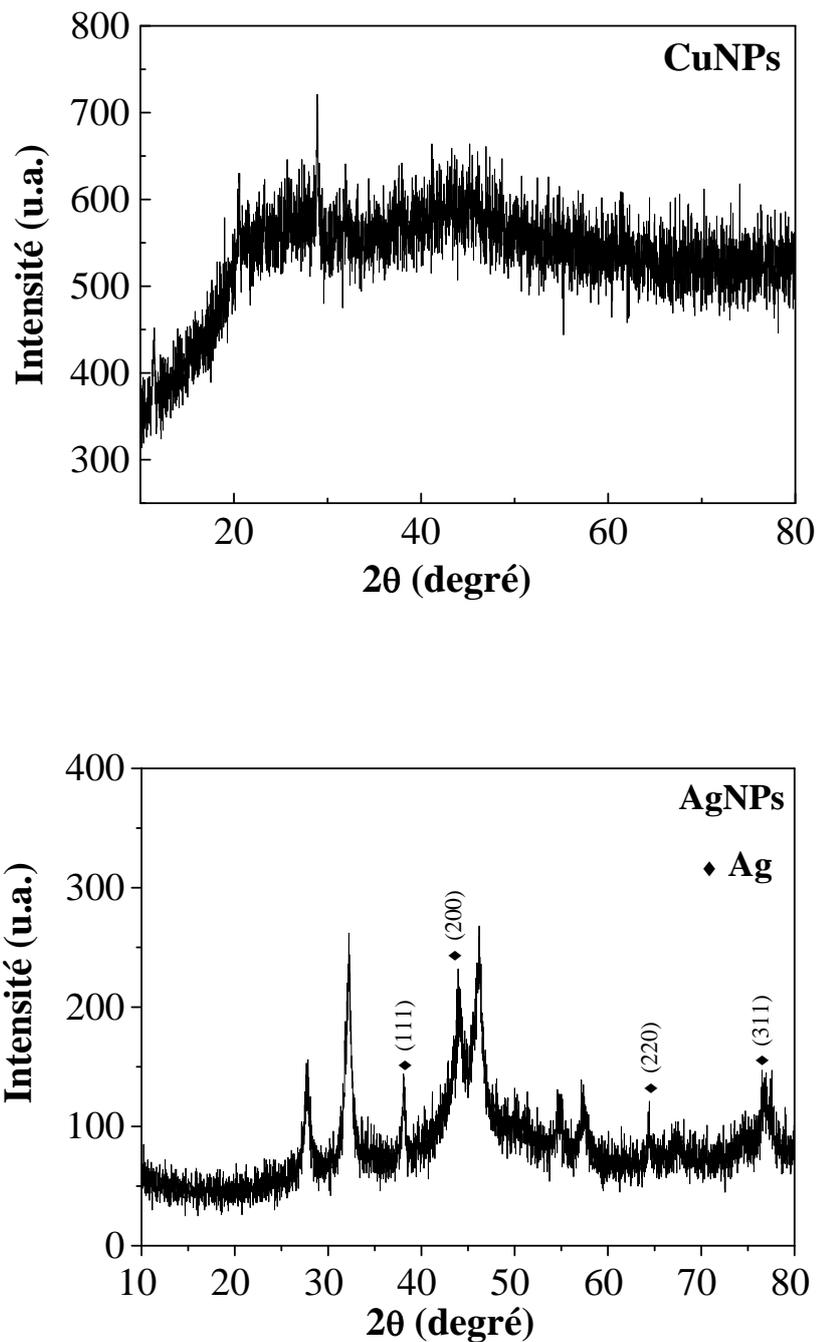
---

### III.1- Caractérisation des nanoparticules métalliques de cuivre (CuNPs) et d'argent (AgNPs)

Après la synthèse verte de CuNPs et AgNPs en présence de l'extrait aqueux de la plante romarin (*Rosmarinus Officinalis*) selon le protocole expérimental décrit dans nos précédents travaux de recherche [1] et présenté au chapitre II (II.1.1), ces échantillons sont analysés par le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX, la DRX et l'infrarouge (IR), afin de confirmer la synthèse de ces nanoparticules métalliques.

#### III.1.1- Analyse DRX

Les diagrammes de diffraction DRX sur les poudres d'AgNPs et de CuNPs obtenus sont illustrés sur la Fig.III.1. Le spectre DRX de la Fig.III.1, relatif aux NPs de Cu présente un pic large et de faible intensité situé à  $2\theta = 43.9562^\circ$ . La forme amorphe de ce spectre peut être attribuée à la présence de la biomasse végétale attachée à ces NPs. Ces observations sont également confirmées par l'analyse MEB couplée à l'EDX, présenté ci-dessous. Les mêmes résultats ont été observés par S. Yallappa et al. lorsqu'ils ont synthétisés des NPs de cuivre en utilisant l'extrait de l'écorce de *Terminalia arjuna* (*T. arjuna*) [2]. Cependant, le spectre de la poudre d'AgNPs (Fig.III.1) présente des pics d'Ag bien marqués observés à  $2\theta = 38,29 ; 44,06 ; 64,59$  et  $76,95$  correspondant à (111), (200), (220) et (311) qui pourraient être indexés sur la structure cubique (fcc) à faces centrées d'AgNPs [3].



**Figure III.1** : Diagramme DRX des différentes poudres des nanoparticules métalliques.

La taille de cristallite de ces NPs a été calculée à l'aide de la formule de Scherer [4] :

$$d = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{III.1})$$

où :

$d$  : le diamètre des particules

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X incidents

$\beta$  : largeur à mi-hauteur du pic (full width at half maximum FWHM)

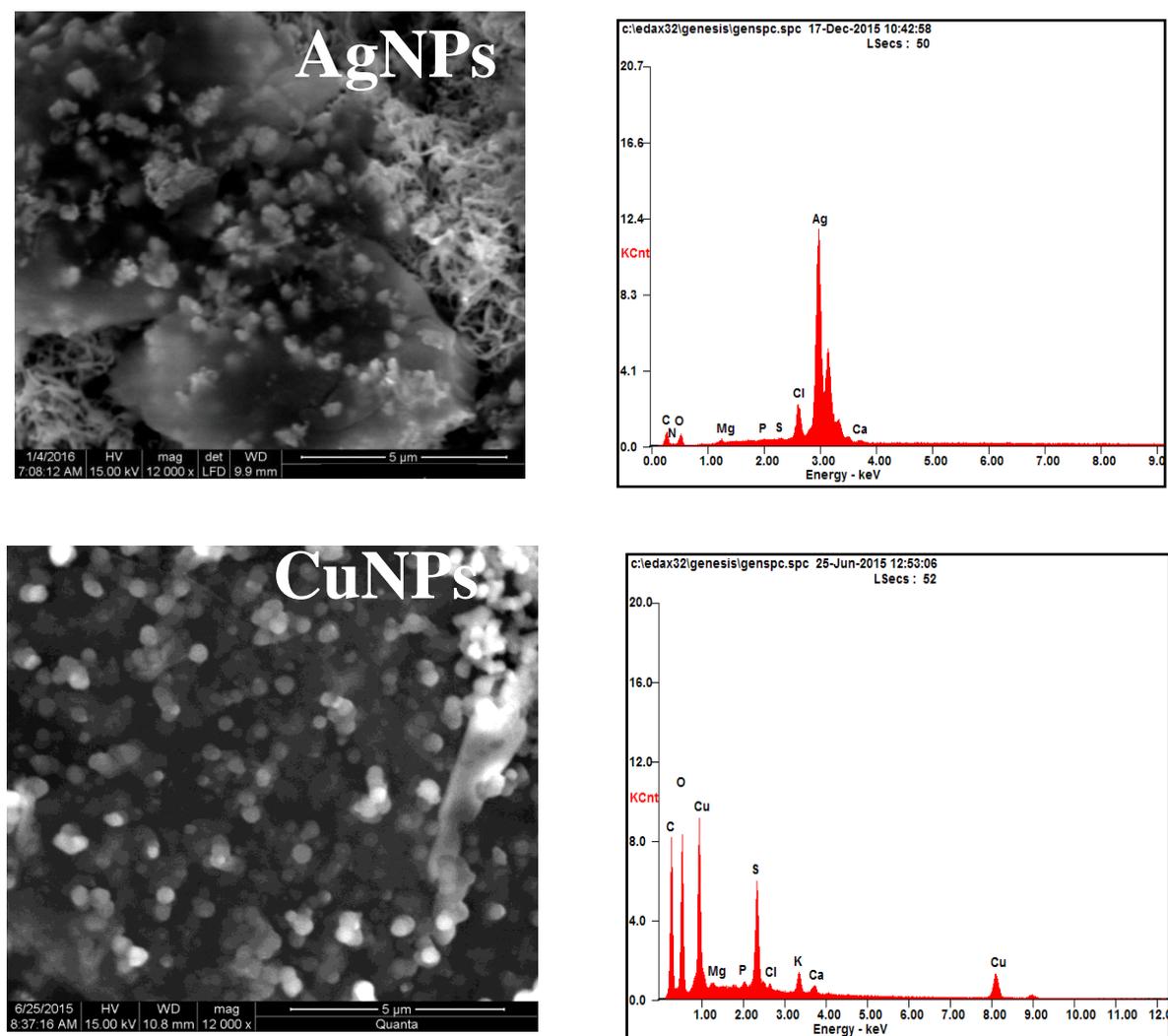
$\theta$  : angle de diffraction.

D'après le logiciel X' Pert High Score, la valeur de la taille moyenne des cristallites d'AgNPs est de l'ordre de 27 nm.

### III.1.2- Analyse MEB couplée à l'EDX

La figure III.2 montre les images et les spectres EDX des NPs en Ag et Cu. Il est clair que les particules ont une forme presque sphérique et qu'il existe une distribution granulométrique étroite. Aucune différence significative de morphologie n'a été observée entre les NPs en Ag et Cu. En observant attentivement, nous pouvons voir une sorte d'écume recouverte par les particules, ce qui est dû probablement au recouvrement biologique de fragments organiques ou de phytoconstituants de l'extrait de plante. De telles molécules biocapsulées aident à protéger les NPs de l'agglomération et améliorent leur stabilité [3].

Les spectres EDX de ces NPs ont confirmé que l'Ag et le Cu ne sont que les principaux éléments présents ici. Les éléments mineurs de C et O observés sont attribués à la biomasse végétale attachée aux NPs. Des résultats similaires ont été également observés dans la littérature [2, 5] pour les AgNPs et les CuNPs en utilisant des extraits de plantes d'*A. farnesiana* de *T. arjuna*, respectivement. Song et Kim [6] et Raghunadan et al. [7] ont également montrés la présence de C et O dans leurs NPs métalliques obtenues à partir de différents extraits de feuilles de plantes (pin, kaki, magnolia, ginkgo, platanus et goyave). D'autres éléments sont également détectés (Na, Mg, S, P, Cl, K et Ca) caractéristiques de l'extrait.

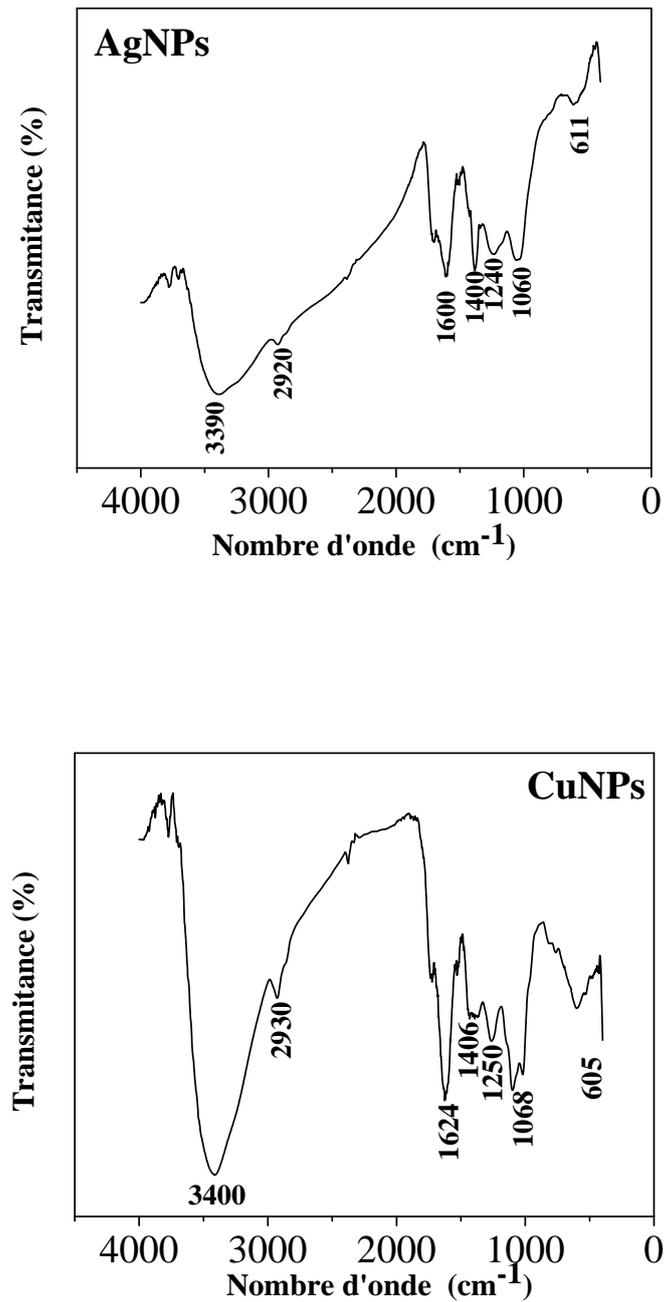


*Figure III.2 : Images MEB et leurs spectres EDX Correspondants aux poudres d'AgNPs et de CuNPs.*

### III.1.3- Analyse infrarouge (IR)

L'analyse infrarouge est utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans les échantillons d'AgNPs et CuNPs synthétisés en présence de l'extrait aqueux de la plante romarin. Les spectres IR ont été réalisés dans la gamme spectrale de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , comme indiqué sur la figure III.3. Les deux spectres IR montrent une large bande d'environ 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à des phénols et alcools liés à l'hydrogène. Le pic à 2920  $\text{cm}^{-1}$  (2930  $\text{cm}^{-1}$ ) peut être attribué aux acides O-H carboxyliques. Les multiples bandes observées de 1600 à 1700  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la flexion de N-H ainsi qu'à la vibration d'étirement C=O à partir d'acides aminés, indique la présence de flavonones et de terpénoïdes [2]. Les bandes dans la

région  $1060\text{-}1250\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'étirement de divers liaisons C–O et C–N présents dans l'extrait de la plante. Ces résultats confirment que ces nanoparticules métalliques recouvertes par la matière végétale présente dans l'extrait de la plante romarin [2, 8, 9].



*Figure III.3 : Spectres IR correspondants aux poudres d'AgNPs et de CuNPs.*

### III.2- Elaboration et caractérisation d'électrodes composites de structures Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la synthèse des films feuilletés composés de deux couches interne et externe de PPy et d'une couche intermédiaire de PPyAgONPs ou de PPyCuONPs. L'élaboration de ces films est réalisée sur une surface d'acier et en mode galvanostatique en milieu d'acide oxalique.

Il est à signaler que les nanoparticules d'Ag et de Cu après leur synthèse verte ont subi une calcination afin d'éliminer la biomasse attachée, en formant ainsi des nanoparticules d'Ag et de Cu oxydés (AgONPs et CuONPs). Car dans les travaux de recherche précédents réalisés dans notre laboratoire [1, 10, 11], il a été vérifié que ces NPs, avant calcination, ne présentent aucune réactivité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de certaines molécules organiques.

#### III.2.1- Comportement électrochimique de l'acier dans l'acide oxalique

Avant de présenter la synthèse de PPy sur l'électrode d'acier dans le milieu d'acide oxalique, nous avons jugé utile de vérifier le comportement électrochimique de l'acier dans la solution d'acide oxalique.

Au cours du balayage de l'électrode d'acier dans le milieu d'acide oxalique, la figure III.4 (courbe 1) révèle l'existence de quatre domaines :

- Domaine de dissolution active du fer dans le milieu d'acide oxalique à des tensions inférieures à 40 mV<sub>ECS</sub> suivant la réaction :



- Domaine de passivation de l'électrode de fer qui s'étend sur un intervalle de 100 à 900 mV<sub>ECS</sub>. Cela est dû à la formation d'une couche d'oxalate de fer (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), suivant la réaction :

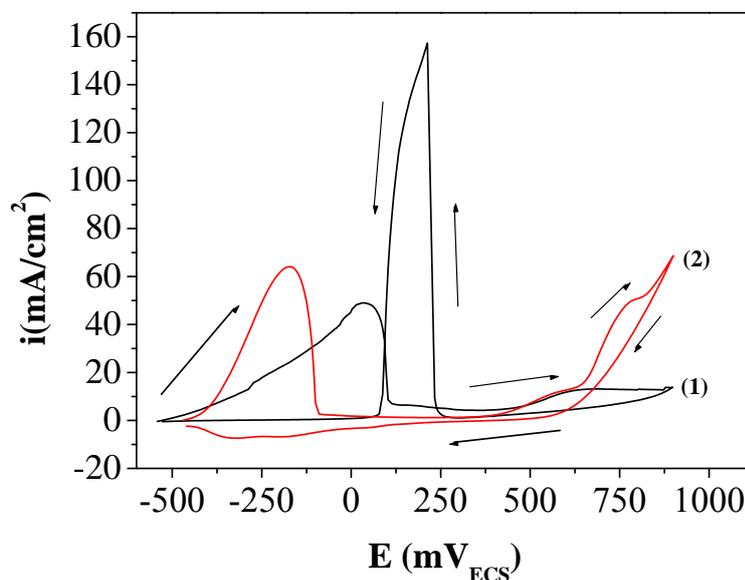


Cette zone peut contenir la contribution de l'oxydation de l'eau (dégagement d'oxygène à partir de 870 mV<sub>ECS</sub>).

- Domaine de transpassivité aux potentiels entre 900 mV<sub>ECS</sub> et 250 mV<sub>ECS</sub> où le courant croît de nouveau légèrement avec la polarisation (le courant de transpassivité). Cette augmentation est dû à la fois à l'attaque de la couche d'oxalate de fer (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et au dégagement d'oxygène.
- Domaine de dépassivation du fer au balayage retour au potentiel de 250 mV<sub>ECS</sub>.

En présence du pyrrole (0,1M) dans la solution d'acide oxalique (0,1M), le voltampérogramme enregistré (courbe 2 de la figure III.4) présente une courbe d'électrodéposition de PPy situé dans la zone de passivation de l'acier. Elle est caractérisée par l'augmentation de courant à partir du potentiel de 630 mV<sub>ECS</sub> correspondant à l'oxydation du pyrrole, donnant un film noir très adhérent couvrant toute la surface d'acier. Au balayage retour un courant de la réduction du film de PPy est enregistré à partir du potentiel de 330 mV<sub>ECS</sub>, et à -360 mV<sub>ECS</sub> où le phénomène de dégagement d'hydrogène a lieu.

Cette partie nous a permis de situer la valeur de potentiel de dépôt du film ( $\approx 630$  mV<sub>ECS</sub>).



**Figure III.4 :** Voltampérogrammes de l'oxydation de l'acier dans la solution d'acide oxalique 0,1 M (1) en absence et (2) en présence de 0,1 M en pyrrole.  $v_b = 8,33$  mV.s<sup>-1</sup>.

### III.2.2- Electrodéposition de PPy sur l'acier en mode galvanostatique

Dans les précédents résultats obtenus dans notre laboratoire [12, 13], il a été montré que la meilleure couche en terme de stabilité, porosité et adhérence a été obtenue

galvanostatiquement en appliquant une densité de courant de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Pour cela, la synthèse d'un film fin de PPy sur l'acier, en mode galvanostatique, est réalisée dans une solution aqueuse d'acide oxalique (0,1M) contenant 0,1M en monomère pyrrole en appliquant une densité de courant  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant un temps d'électrolyse de 10min (figure III.5).

Lors de l'électrodéposition de PPy, différentes étapes peuvent être observées sur la courbe galvanostatique. Un premier palier de potentiel situé autour  $-430 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  correspond à la dissolution du fer [14, 15]. La durée de ce palier définit un temps de passivation ( $t_p$ ) appelé aussi temps d'induction.

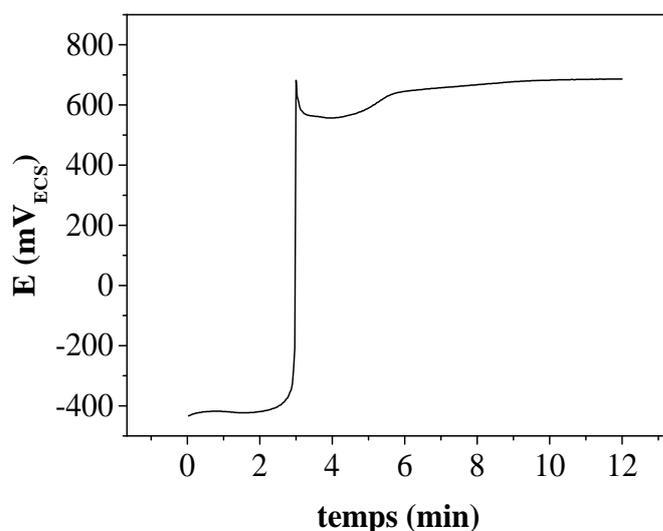
Durant cette étape, la faible valeur du potentiel indique que l'électrode reste encore dans le domaine actif :



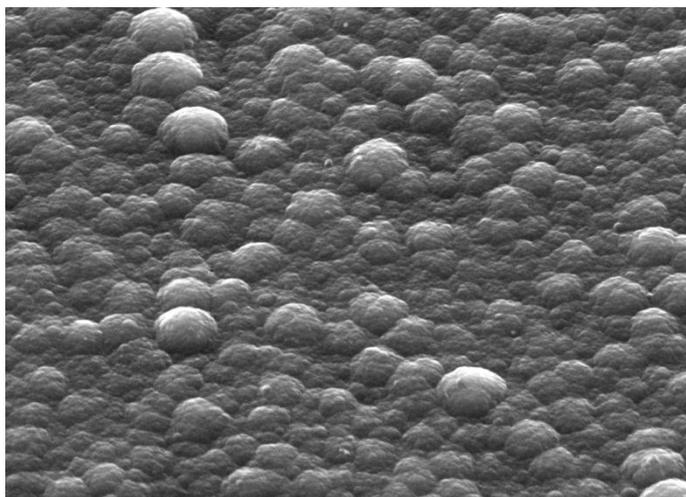
Après un certain temps (variable selon les conditions d'électrolyse), une augmentation brusque de potentiel est observée ( $E \approx 630 \text{ mV/ECS}$ ), correspondant à la formation d'une couche d'oxalate [16, 17] recouvrant toute la surface de l'électrode suivant la réaction :



Par la suite, le potentiel se stabilise sur un palier pour une valeur de  $688 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Sur le substrat d'acier une couche noire de PPy commence à se former. La méthode galvanostatique permet de former un film de PPy homogène et lisse dans une solution d'acide oxalique en présence du monomère pyrrole [18]. Cette méthode permet de bien contrôler la charge (épaisseur de PPy) par le contrôle du temps d'électrodéposition. Cette procédure donne un dépôt de PPy adhérent et homogène comme il est illustré sur la figure III.6 qui montre une morphologie rugueuse du film de PPy constitué de particules sphériques rassemblées sous forme de choux fleurs. Cette procédure de dépôt du PPy par mode galvanostatique est la plus appropriée et sera appliquée dans la suite de notre travail.



**Figure III.5 :** Courbe chronopotentiométrique d'électrodéposition de polypyrrole sur l'acier dans une solution aqueuse d'acide oxalique (0,1M) contenant 0,1M en monomère pyrrole, la densité de courant appliquée est de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

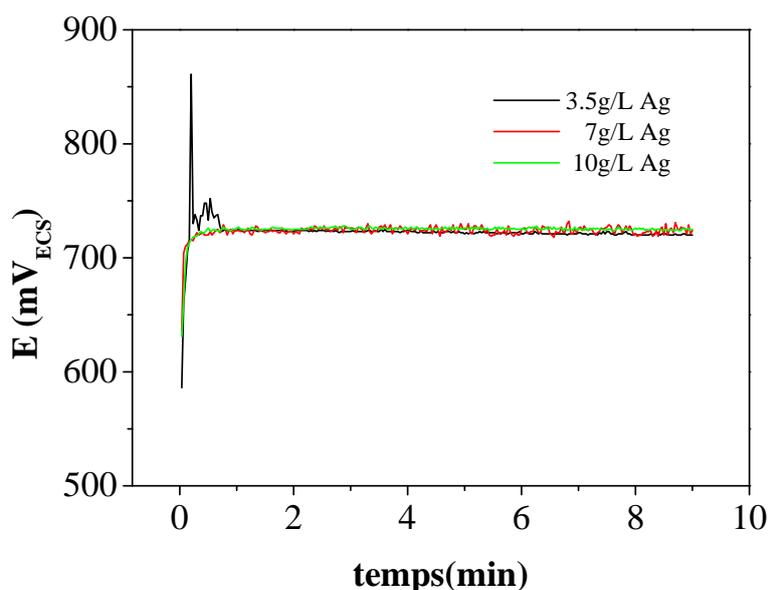


**Figure III.6 :** Image MEB du film de PPy déposé sur l'acier par mode galvanostatique.

### III.2.3- Electrodéposition de PPyAgONPs sur l'acier préalablement recouvert de PPy (Ac/PPy)

La méthode de synthèse des couches de PPyAgONPs a été réalisée par la chronopotentiométrie et dans les mêmes conditions que la couche de PPy et cela sous une densité de courant de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 9 min. Le bain électrolytique est constitué de la solution aqueuse d'acide oxalique 0,1M contenant 0,1M en monomère pyrrole et en présence

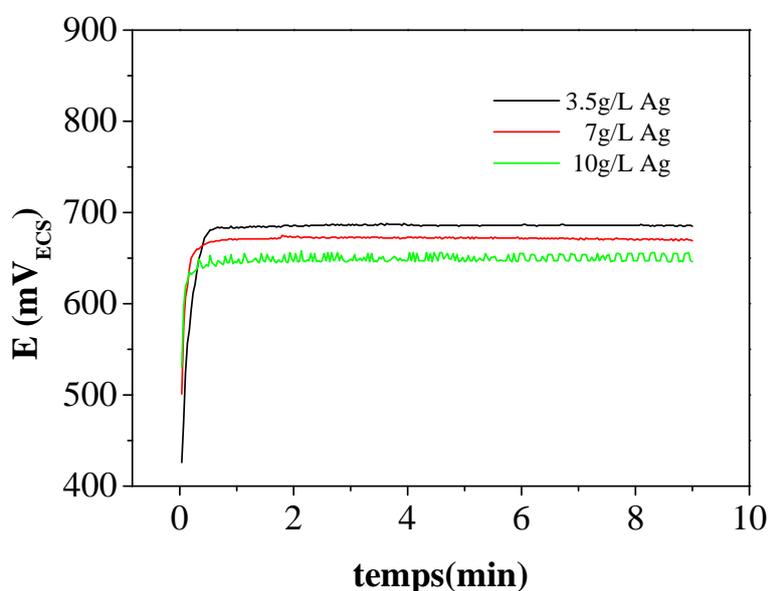
d'AgONPs en suspension et à différentes concentrations en AgONPs ( $3,5 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $7 \text{ g.L}^{-1}$  ou  $10 \text{ g.L}^{-1}$ ). La figure III.7 présente les courbes chronopotentiométriques d'électropolymérisation de la couche de PPyAgONPs sur le film de PPy. Nous observons un accroissement brusque du potentiel aux premières secondes d'électropolymérisation, puis chute rapidement pour se stabiliser sur un palier de potentiel constant de  $750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , correspondant au potentiel de polymérisation de PPy, et cela pendant toute la période de synthèse. Toutefois, la présence d'AgONPs dans le bain d'électrolyse fait rehausser légèrement le potentiel de polymérisation. Malgré la variation de la concentration de ces nanoparticules dans le bain d'électrolyse, l'allure des courbes chronopotentiométriques enregistrées est similaire et le potentiel du palier reste constant. Les fluctuations observées sur ces courbes sont dues à l'effet de l'agitation de la solution pendant l'expérience, afin de maintenir ces NPs en suspension. Un film de PPy est par la suite, déposé en mode galvanostatique pendant 1min afin de protéger ces nanoparticules du milieu extérieur.



**Figure III.7 :** Courbes chronopotentiométriques d'électrodéposition de la couche PPyAgONPs sur Ac/ PPy dans une solution aqueuse d'acide oxalique ( $0,1M$ ) contenant  $0,1M$  en monomère pyrrole et d'AgONPs à différentes concentrations, la densité de courant appliquée est de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

### III.2.4- Electrodeposition de PPyCuONPs sur l'acier préalablement recouvert de PPy (Ac/PPy)

Les couches de PPyCuONPs ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans le cas de PPyAgONPs. Les courbes chronopotentiométriques d'électropolymérisation enregistrées (figure III.8) sont caractérisées par l'accroissement brusque du potentiel au premier temps, pour atteindre une valeur maximale, puis se stabilise sur un palier de potentiel constant pendant toute l'expérience. Le potentiel de ce palier est inversement proportionnel à la concentration de ces nanoparticules dans le bain d'électrolyse. . Un film de PPy est par la suite, déposé en mode galvanostatique pendant 1min afin de protéger ces nanoparticules du milieu extérieur.



**Figure III.8 :** Courbes chronopotentiométriques d'électrodeposition de la couche PPyCuONPs sur Ac/ PPy dans une solution aqueuse d'acide oxalique (0,1M) contenant 0,1M en monomère pyrrole et d'CuONPs à différentes concentrations, la densité de courant appliquée est de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

### III.2.5- Caractérisation par IR d'électrodes composites de structures Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy

Afin de vérifier l'effet des nanoparticules de CuO et AgO sur la structure des couches de PPy, des pastilles de PPy, Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy dans le KBr sont analysés par la spectroscopie infrarouge. Le film de PPy est obtenu en mode galvanostatique dans la solution 0,1M d'acide oxalique contenant 0,1M de pyrrole à  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 20min. Pour

ce qui est des composites, ils sont obtenus dans les mêmes conditions décrites dans les paragraphes précédents (§ III.2.3 et III.2.4) avec la concentration des nanoparticules dans l'électrolyte de 7 g.L<sup>-1</sup>.

Le spectre IR de PPy s'accorde bien avec les résultats de la littérature présentant des bandes caractéristiques de PPy (figure III.9). Les attributions des bandes principales sont les suivantes [19, 20] :

- la bande aux environs de 1545 cm<sup>-1</sup> est due aux vibrations des liaisons C=C aromatique.
- la bande à 1441 cm<sup>-1</sup> est due aux vibrations de déformation des noyaux.
- les bandes entre 1284 et 1145 cm<sup>-1</sup> correspondent aux déformations dans le plan des C-H aromatiques.
- la bande à 1032 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la déformation dans le plan des N-H (du noyau pyrrole).
- les bandes entre 875 et 758 cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations des C-H aromatiques hors du plan.

Les spectres enregistrés par les composites Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy sont similaires à celui enregistré par le PPy. Cependant, nous constatons sur les spectres des composites un déplacement de bandes dans les domaines de 753 cm<sup>-1</sup> à 1145 cm<sup>-1</sup> et de 1284 cm<sup>-1</sup> à 1600 cm<sup>-1</sup>, qui peut être attribué à la formation de liaisons entre AgONPs ou CuONPs avec les groupements fonctionnels de PPy.

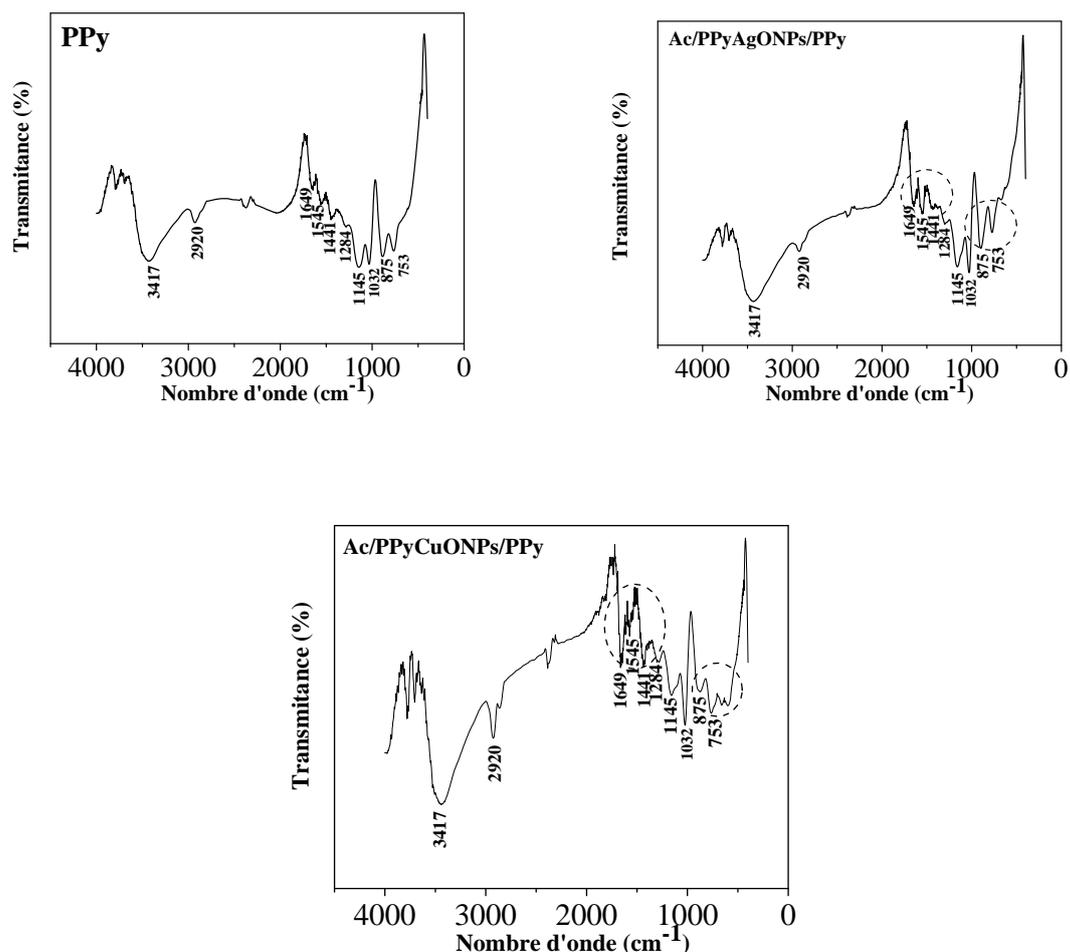


Figure III.9 : Spectres IR des différents films composites

### III.3- Application d'électrodes composites Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy à la réaction d'oxydation électrocatalytique de l'acide ascorbique (AA)

Cette partie est consacrée à l'application des électrodes composites Ac/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPyCuONPs/PPy à électrocatalyse de la réaction d'oxydation de l'AA. Le comportement électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'AA a été étudié dans une solution aqueuse d'AA en milieu tampon phosphaté 0,1M à pH=7. Certains paramètres ont été étudiés (concentration des NPs, temps d'électropolymérisation de la couche interne de PPy, concentration en AA, vitesse de balayage) dans le processus d'électrooxydation de l'AA.

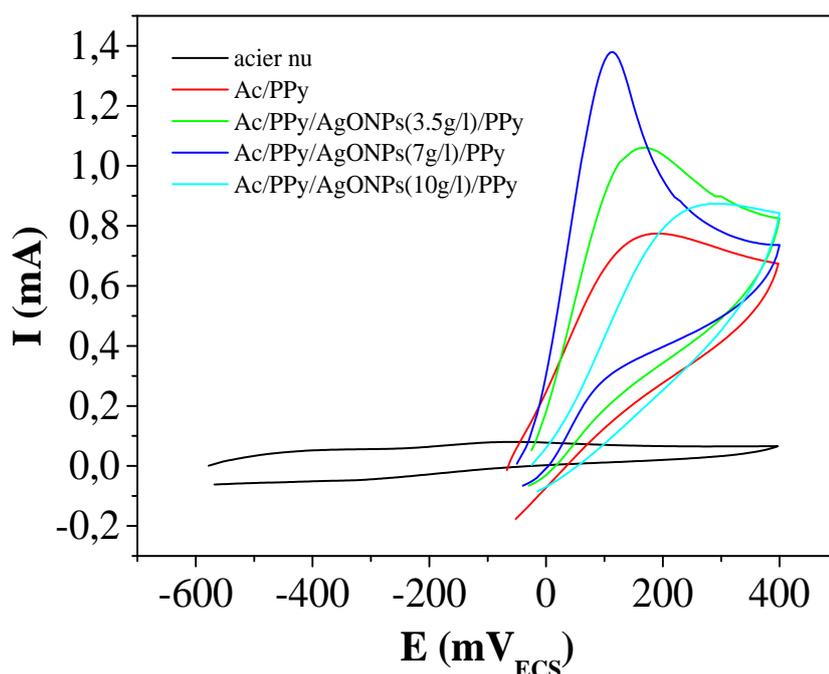
#### III.3.1- Electroxydation de l'AA sur les électrodes composites Ac/PPyAgONPs/PPy

##### III.3.1.1- Effet de la concentration d'AgONPs

La figure III.10 montre les voltampérogrammes correspondants à l'oxydation d'AA enregistrés sur des électrodes d'acier nu, de PPy et composites Ac/PPyAgONPs/PPy (préparées à différentes concentrations en AgONPs ( $3,5 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $7 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10 \text{ g.L}^{-1}$ )) dans le milieu tampon phosphate  $0,1\text{M}$  ( $\text{pH} = 7$ ) contenant  $16 \text{ mM}$  en AA et à une vitesse de balayage de  $8 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Pour ce qui est de l'électrode d'acier nu, aucun pic d'oxydation n'est enregistré sur cette électrode et sa réponse reste faible sur la gamme de potentiel allant de son potentiel d'abandon jusqu'au potentiel de  $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

L'analyse de ces résultats montre clairement que l'électrode composite Ac/PPyAgONPs/PPy à  $7 \text{ g.L}^{-1}$  en AgONPs donne une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'AA, avec apparition d'un pic d'oxydation bien définie aux alentours de  $111 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  et une densité de courant d'ordre de  $1,38 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Contrairement au cas de PPy seul, qui enregistre un pic à un potentiel plus anodique d'une valeur de  $182 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  avec une faible densité de courant de l'ordre de  $0,77 \text{ mA.cm}^{-2}$ . On constate que la présence des NPs en AgO à différentes concentrations rend le film de PPy réactif vis-à-vis de l'oxydation de l'AA. Ceci est relié à la grande surface spécifique de ces nanoparticules métalliques dans la matrice du polymère. De plus, les résultats montrent clairement qu'un meilleur potentiel et courant du pic d'oxydation est enregistré sur l'électrode Ac/PPyAgONPs/PPy à  $7 \text{ g.L}^{-1}$  en AgONPs. Cette électrode est retenue pour l'étude de la cinétique d'électrooxydation de l'AA pour la suite du travail.

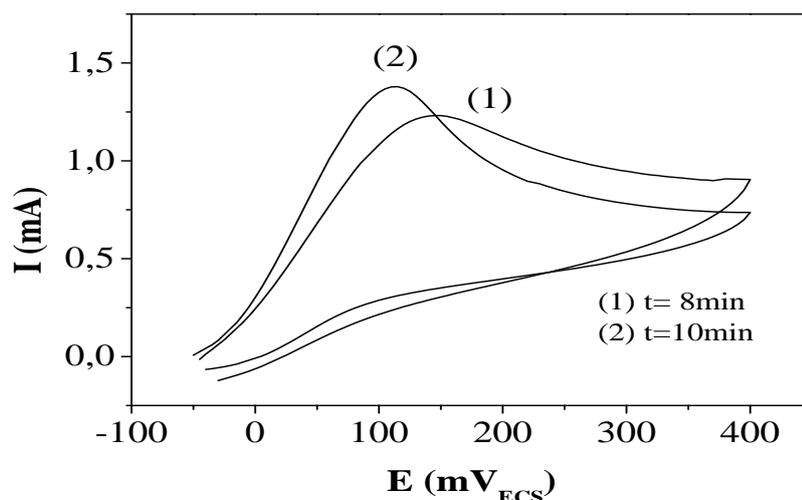


**Figure III.10** : Voltampérogrammes d'oxydation d'acide ascorbique (16mM, milieu tampon phosphate 0,1M, pH=7) sur différentes électrodes.  $v_b = 8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### III.3.1.2- Effet de l'épaisseur de la couche interne du film de PPy

Selon la figure III.11, l'électrode composite Ac/PPyAgONPs/PPy à  $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en AgONPs, avec un temps de synthèse de 10 min de la couche interne de PPy, exhibe une réactivité électrocatalytique meilleure que celle formée au bout de 8 min. Ce comportement peut être expliqué par la conductivité du film de PPy. En effet, il a été montré dans la littérature que la conductivité du film de PPy, synthétisé en milieu acide oxalique sur l'électrode de fer, croît avec l'augmentation de l'épaisseur du film [21].

D'après les résultats obtenus, l'électrode Ac/PPyAgONPs/PPy à  $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en AgONPs à un temps de 10 min d'électropolymérisation de la couche interne de PPy est finalement choisie pour la détection de l'AA pour la suite de notre travail.



**Figure III.11 :** Voltampérogrammes d'oxydation d'acide ascorbique (16mM en AA dans le milieu tampon de phosphate 0,1M (pH=7), les électrodes composites Ac/PPyAgONPs/PPy à  $7 \text{ g.L}^{-1}$  en AgONPs à différents temps d'électropolymérisation de la couche interne du film de PPy.  $v_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ .

### III.3.1.3- Étude cinétique de la réaction d'oxydation d'AA sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgO/PPy

L'approche cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy vis-à-vis de l'oxydation d'AA est évaluée par la voltamétrie cyclique, en étudiant la variation du courant des pics d'oxydation à différentes concentrations, vitesse de balayage et par chronoampérométrie.

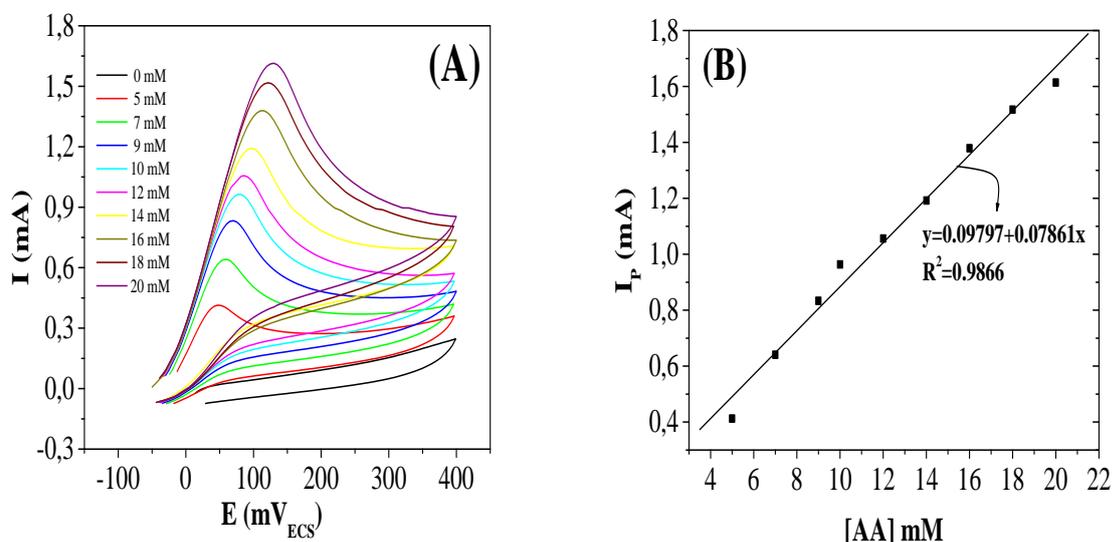
#### III.3.1.3.1- Étude cinétique par la voltamétrie cyclique

##### a) Effet de la concentration de l'AA

Le premier paramètre étudié est l'effet de la concentration de l'AA sur les réponses voltampérométriques de l'électrode Ac/PPy/PPyAgO/PPy. En absence de l'AA ( $[AA]=0 \text{ mM}$ ) aucun pic d'oxydation n'a été enregistré. En présence de l'AA à différentes concentrations allant de 5mM à 20 mM, nous enregistrons des pics d'oxydation bien définis et proportionnels à la concentration d'AA (figure III.12 (A)).

La figure III.12 (B) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de l'acide ascorbique dans l'intervalle allant de 0mM à 20mM avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,9866$ .

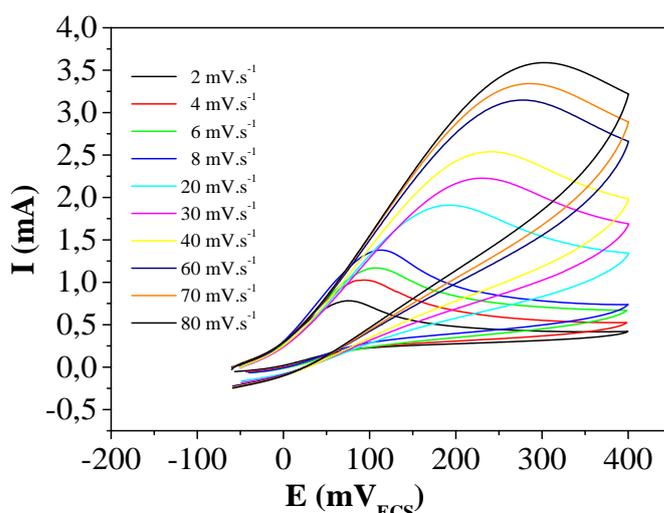
Enfin, nous pouvons conclure que l'électrode modifiée Ac/PPy/PPyAgO/PPy peut être utilisée pour la détection électroanalytique de l'acide ascorbique.



**Figure III.12 :** (A) Voltampérogrammes d'oxydation d'AA à différentes concentrations dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=7) sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy. (B) Variation de l'intensité de courant des pics d'oxydation en fonction de la concentration d'AA.  $v_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ .

### b) Effet de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode Ac/PPy/PPyAgO/PPy vis-à-vis de l'oxydation de l'AA a été étudié. Comme le montre la figure III.13, les pics d'oxydation croissent avec la vitesse de balayage. Aussi, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel d'oxydation de l'acide ascorbique. Des résultats similaires ont été observés par Raouf et al. et Chethana et al. lorsqu'ils ont étudiés l'oxydation électrochimique de l'AA sur une électrode à pâte de carbone modifiée et une électrode à pâte de carbone modifiée à la méthionine respectivement [22, 23]. Ce décalage du potentiel de pic anodique donne une idée claire du processus électrochimique irréversible à la surface de l'électrode [24].



**Figure III.13 :** Voltampérogramme d'AA (16 mM, solution tampon phosphate 0,1M (pH=7)), à différentes vitesses de balayage sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy.

L'intensité de courant d'oxydation de l'AA varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.14 (A)). Ceci suggère que la réaction de transfert d'électrons est contrôlée par diffusion [25, 26].

Afin de déterminer le coefficient de transfert de charge ( $\alpha$ ) ainsi que le nombre d'électrons impliqués ( $n$ ), la pente de Tafel  $b$  est évaluée en utilisant l'équation III.2, valable pour des processus totalement irréversibles contrôlés par diffusion [27].

$$E_p = b/2 \log v + \text{constante} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $b = 2,3.R.T / ((1-\alpha).n_\alpha.F)$

D'après le tracé  $E_p = f(\log V_b)$  (figure III.10 (B)), nous obtenons une droite linéaire, avec une pente  $b/2$  trouvée égale à 0,109, donc la valeur de  $b$  est égale à 0,219 V.

En supposant  $n_\alpha = 1$ , la valeur du coefficient de transfert de charge ( $\alpha$ ) est trouvée égale à 0,73. L'ordre de grandeur du coefficient de transfert de charge est dans la gamme des valeurs [0,25-0,75] admise dans la littérature [27]. Dans ce cas, l'étape déterminante (l'étape la plus lente) se fait avec un transfert d'un seul électron.

Le nombre d'électrons ( $n$ ) dans la réaction globale peut être obtenu à partir de l'équation III.3 valable aussi pour des processus irréversibles.

$$I_p = 2.69.10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

$I_p$  : Intensité de courant du pic (A).

$n$  : Nombre d'électrons dans la réaction globale.

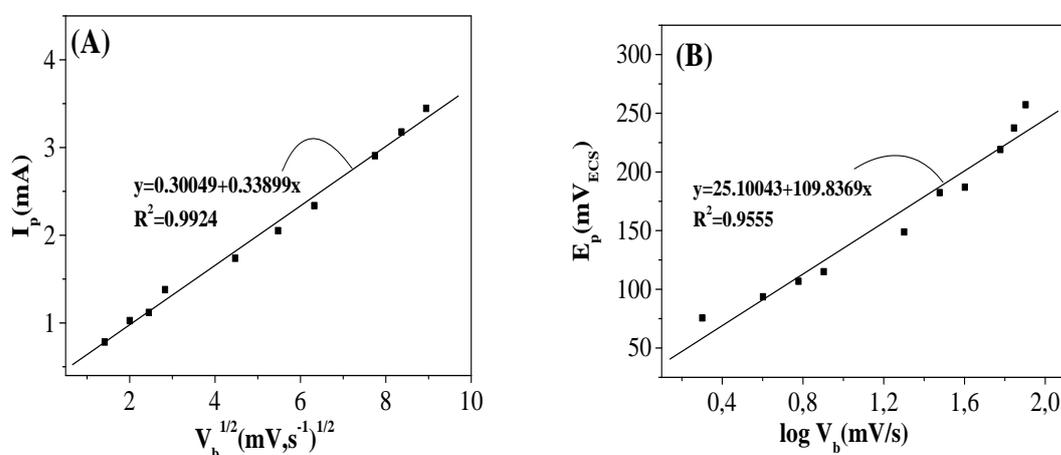
A : Surface apparente de l'électrode de travail ( $\text{cm}^2$ ).

C : Concentration des ions d'acide ascorbique ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

D : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

v : Vitesse de balayage (V/s).

A partir de la pente de la droite  $i_p = f(v^{1/2})$  (figure III.14 (A)) qui est égale à 0,33899 et le coefficient de diffusion  $D = 8,36\cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , qui est calculé plus loin par la méthode chronoampérométrie, nous pouvons estimer le nombre d'électrons global  $n \approx 10$ . Dans ce cas, la réaction globale de l'oxydation d'acide ascorbique se fait avec un transfert de 10 électrons comme il a été reporté dans les travaux de la littérature [28].



**Figure III.14** : (A) : Variation de l'intensité de courant des pics d'oxydation d'AA en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage. (B) : Variation du potentiel des pics d'oxydation d'AA en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, résultats déduits de la figure III.9.

### III.3.1.3.2- Étude de la détection d'AA par chronoampérométrie

La chronoampérométrie, comme les autres méthodes électrochimiques, est employée pour l'étude du processus électrocatalytique de la réaction d'oxydation d'AA sur les électrodes modifiées.

Les résultats illustrés sur la Figure III.15 (A) présentent l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 111  $\text{mV}_{\text{ECS}}$  (correspondante au potentiel d'oxydation optimal d'acide ascorbique sur l'électrode modifiée Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy optimisée) à différentes concentrations en acide ascorbique.

La chute du courant caractéristique obtenu à des temps courts, est due à la charge de la double couche qui peut être accompagnée par l'adsorption de l'AA à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de l'AA à la surface de l'électrode de travail. On remarque aussi une augmentation du courant des paliers d'oxydation avec la

concentration en AA (5 mM - 20 mM), ce qui confirme que le processus d'oxydation est limité par un transport de masse de l'espèce électroactive. On vérifie que pour les portions décroissantes ( $[AA] = 12, 16 \text{ et } 18\text{mM}$ ), la variation du courant  $i = f(t^{-1/2})$  est linéaire (Figure III.15 (B)).

Pour un système sous contrôle diffusionnel pur, le courant correspondant à la réaction électrochimique est décrit par la loi de Cottrell (équation(III.4)) [29].

$$I_l = n_\alpha F C D^{1/2} \pi^{-1/2} A t^{-1/2} \quad (\text{III.4})$$

$I_l$ : intensité de courant limite (A)

F : constante de Faraday (96500 C)

C : concentration des ions d'acide ascorbique ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )

D : constante de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )

A : Surface apparente de l'électrode de travail ( $\text{cm}^2$ ).

t : temps(s)

A : surface apparente de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

A partir de l'équation de Cottrell (équation. III.4) et de la pente des droites obtenues en figure III.15 (B), nous avons calculé le coefficient de diffusion D pour un nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante  $n_\alpha=1$  comme il a été rapporté précédemment.

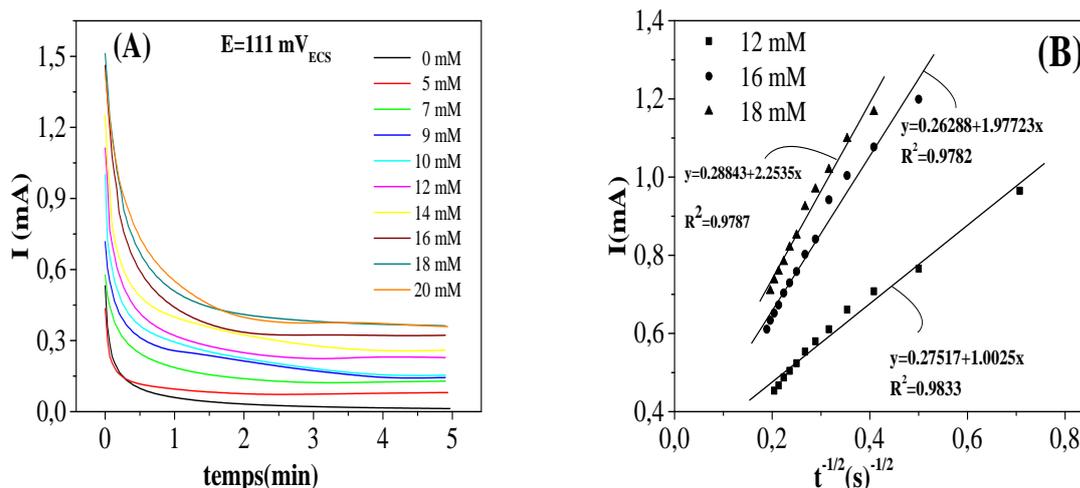
Les résultats de ce calcul sont présentés comme suit :

Pour C = 12mM,  $\rightarrow D = 3,82.10^{-6}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

Pour C = 16mM,  $\rightarrow D = 8,36.10^{-6}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

Pour C = 18mM,  $\rightarrow D = 8,58.10^{-6}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

La valeur moyenne du coefficient de diffusion d'acide ascorbique est de l'ordre de  $6,92.10^{-6}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ .



**Figure III.15 :**(A): Chronoampégrammes d'oxydation d'AA à différentes concentrations (tampon phosphate 0,1M, pH=7) sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy,  $E = 111 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .  
(B) :  $I=f(t^{-1/2})$  pour  $[\text{H}_2\text{A}] = 12, 16 \text{ et } 18 \text{ mM}$ .

### III.3.2- Electrooxydation de l'AA sur les électrodes composites Ac/PPyCuONPs/PPy

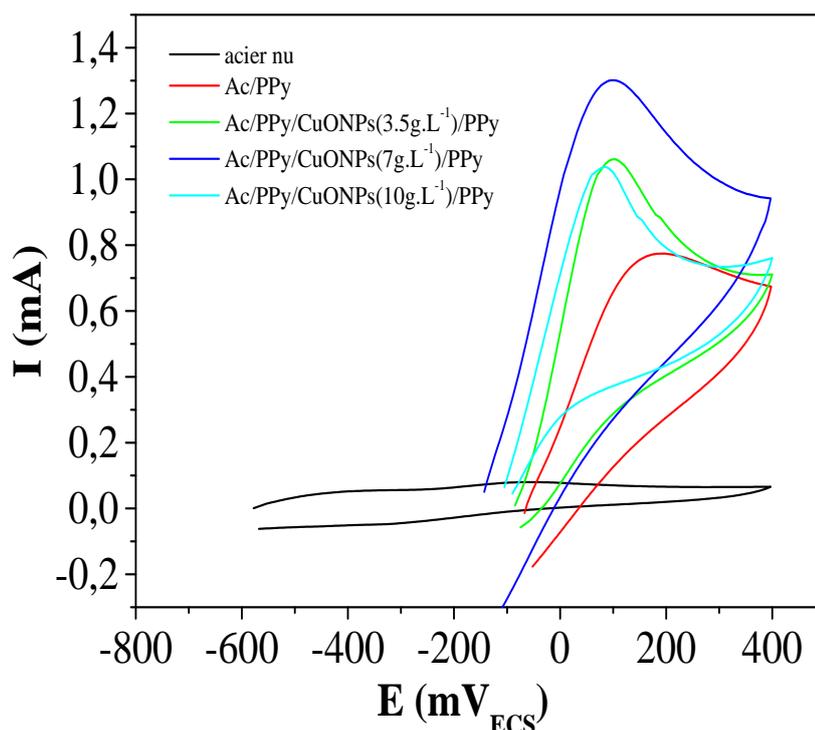
#### III.3.2.1- Effet de la concentration de CuONPs

Les voltampérogrammes correspondants à l'oxydation d'AA enregistrés sur des électrodes d'acier nu, de PPy et composites Ac/PPyCuONPs/PPy (préparés à différentes concentrations en CuONPs ( $3,5 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $7 \text{ g.L}^{-1}$  et  $10 \text{ g.L}^{-1}$ )) dans le milieu tampon phosphate 0,1M (pH = 7) contenant 16 mM en AA et à une vitesse de balayage de  $8 \text{ mV.s}^{-1}$  sont présentés dans la figure III.16.

Sur ces électrodes, nous observons presque le même comportement vis-à-vis de l'oxydation de l'AA que celui enregistré sur les électrodes composites Ac/PPyAgONPs/PPy, présenté précédemment (figure III.6). En effet, c'est l'électrode composite Ac/PPyCuONPs/PPy à  $7 \text{ g.L}^{-1}$  en CuONPs qui présente une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'AA, avec apparition d'un pic d'oxydation bien définie aux alentours de  $81 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  et une densité de courant d'ordre de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Contrairement au cas de PPy seul, qui enregistre un pic à un potentiel plus anodique d'une valeur de  $182 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  avec une faible densité de courant de l'ordre de  $0,77 \text{ mA.cm}^{-2}$ . On constate, également, que la présence des NPs en CuO à différentes concentrations rehausse la réactivité électrocatalytique du film de PPy. Ceci est relié à la grande surface spécifique de ces nanoparticules métalliques dans la matrice du polymère. De plus, les résultats montrent clairement que le potentiel d'oxydation ( $81 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) enregistré sur l'électrode Ac/PPyCuONPsONPs/PPy à  $7 \text{ g.L}^{-1}$  en CuONPs est plus négatif que celui exhibé par le composite Ac/PPyAgNPsONPs/PPy à  $7 \text{ g.L}^{-1}$  en AgONPs

(111 mV<sub>ECS</sub>). Ceci est probablement attribué à l'effet catalytique renforcé de l'électrode Ac/PPyCuONPsONPs/PPy et indique que la cinétique de transfert d'électrons de l'oxydation par l'AA est plus rapide en présence de CuONPs [30].

Pour la suite du travail, l'électrode Ac/PPyCuONPsONPs/PPy à 7 g.L<sup>-1</sup> en CuONPs est retenue pour l'étude de la cinétique d'électrooxydation de l'AA.



**Figure III.16 :** Voltampérogrammes d'oxydation d'acide ascorbique (16mM, milieu tampon phosphate 0,1M, pH=7) sur différentes électrodes.  $v_b = 8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### III.3.2.2- Étude cinétique de la réaction d'oxydation d'AA sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy

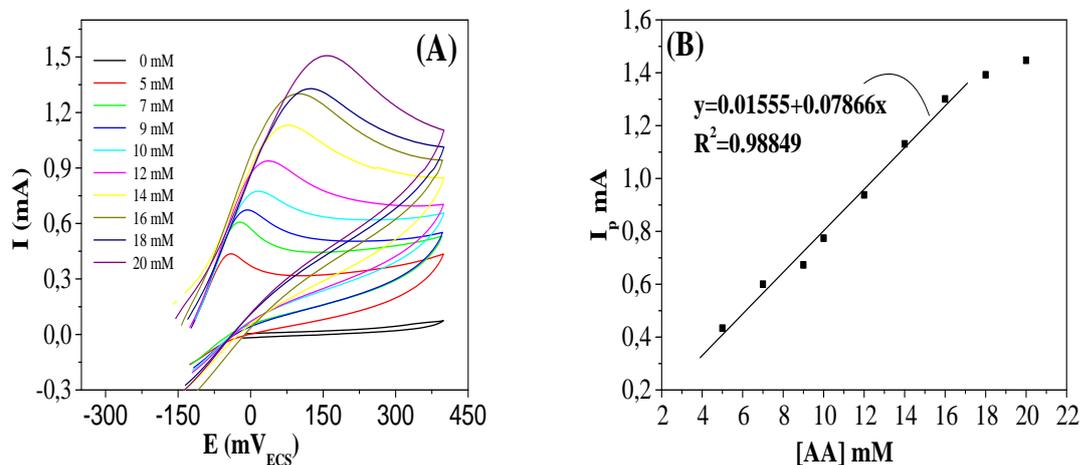
Dans cette partie, la cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode AcPPy/PPyCuO/PPy vis-à-vis de l'oxydation d'AA est étudiée par la voltamétrie cyclique, en vérifiant l'effet de la variation des courants des pics d'oxydation à différentes concentrations et de la vitesse de balayage et par chronoampérométrie.

### III.3.2.2.1- Étude cinétique par la voltamétrie cyclique

#### a) Effet de la concentration de l'AA

Pour étudier l'effet de la concentration en AA, des voltamogrammes pour différentes concentrations d'AA ont été obtenues dans la gamme allant de 5 mM à 20 mM sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuO/PPy optimisée et sont représentées à la Fig.III.17 (A). Sur cette gamme de concentrations, on observe l'apparition des pics d'oxydation bien définis et proportionnels avec l'accroissement de la concentration d'AA.

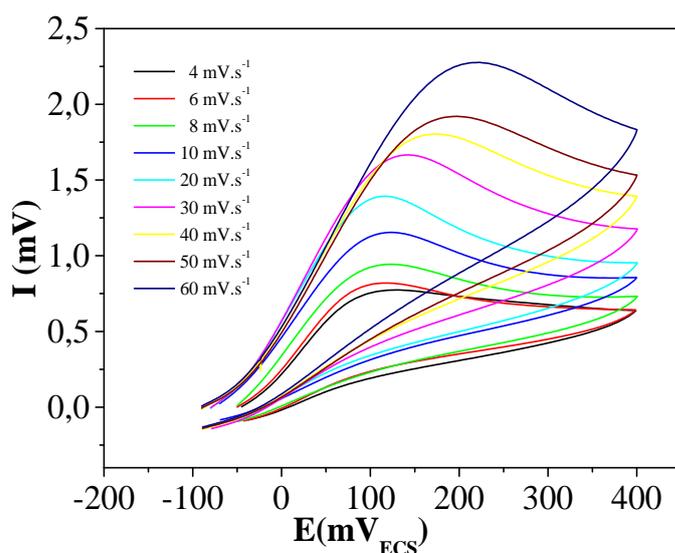
La figure III.17 (B) montre que le courant du pic anodique varie linéairement avec la concentration d'AA dans l'intervalle de 5mM à 20mM avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,98849$ . A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que cette électrode peut donc être appliquée, d'un point de vue pratique, à la détermination de l'AA.



**Figure III.17 :** (A) Voltampérogrammes d'oxydation d'AA à différentes concentrations dans la solution tampon phosphate 0,1M (pH=7) sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy. (B) Variation de l'intensité de courant des pics d'oxydation en fonction de la concentration d'AA.  $v_b=8 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### b) Effet de la vitesse de balayage

La figure III.18 montre l'effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation électrochimique de l'AA à la surface de l'électrode Ac/PPy/PPyCuO/PPy. D'après les figures III.18(A) et (B), il a été observé que plus la vitesse de balayage augmente, le courant du pic anodique augmente, entraînant ainsi un déplacement du potentiel de pic anodique vers des valeurs plus positives pour la réaction d'oxydation électrochimique de l'AA. Ce déplacement du potentiel de pic anodique est probablement dû au processus électrochimique irréversible à la surface de l'électrode [24].



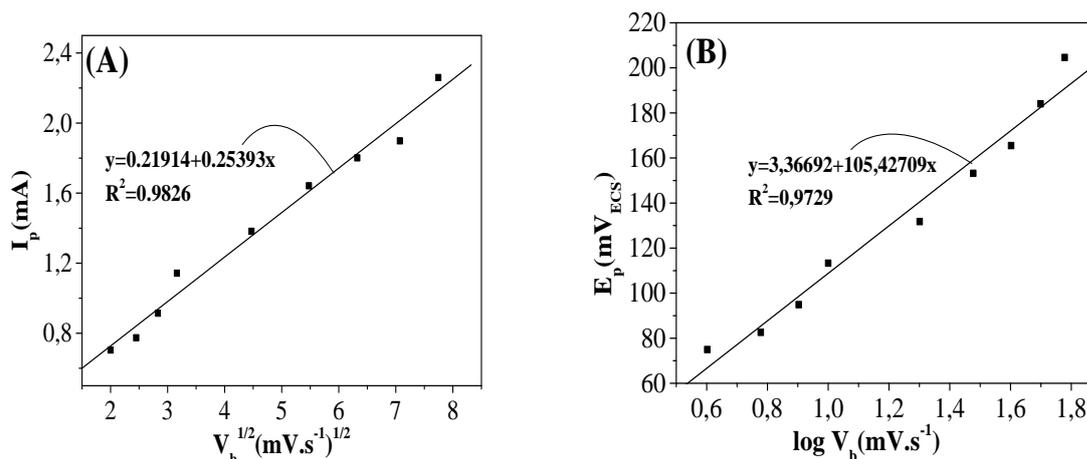
**Figure III.18** : Voltampérométrie d'oxydation d'acide ascorbique (1 mM, solution tampon phosphate 0,1M (pH=7)), à différentes vitesses de balayage sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy.

De même que précédemment, l'intensité de courant d'oxydation d'AA suit une évolution linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.19 (A)), signifiant que la réaction est contrôlée par un transfert de masse par diffusion [25, 26].

D'après la pente de la droite  $E_p = f(\log v_b)$  (figure III.19 (B)), nous obtenons  $b$  égal à 0,211V (équation III.2).

En supposant  $n_\alpha=1$ , la valeur du coefficient de transfert de charge ( $\alpha$ ) est trouvée égale à 0,73. Cette dernière se trouve dans la gamme des valeurs [0,25-0,75] admise dans la littérature [27]. Dans ce cas, l'étape déterminante (l'étape la plus lente) se fait avec un transfert d'un seul électron.

A partir de la pente de la droite  $i_p = f(v^{1/2})$  (figure III.19 (B)) qui est égale à 0,25393 et le coefficient de diffusion  $D = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (trouvé d'après par la méthode chronoampérométrie), le nombre d'électrons global  $n$  estimé est de l'ordre de 17 (équation III.3). Dans ce cas, la réaction globale d'oxydation d'AA se fait avec un transfert de 17 électrons.



**Figure III.19 :**(A): Variation de l'intensité de courant des pics d'oxydation d'AA en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage.(B): Variation du potentiel des pics d'oxydation d'AA en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, résultats déduits de la figure III.14.

### III.3.2.2.2- Étude de la détection d'AA par chronoampérométrie

Nous observons sur la Figure III-20 (A) l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 81 mV/ECS (correspondante au potentiel d'oxydation optimal d'AA) sur l'électrode modifiée AcPPy /PPyCuO/PPy optimisée à différentes concentrations en AA.

Les courbes chronoampérométriques sont caractérisées par une chute de courant à des temps courts, attribuée à la charge de la double couche qui peut être accompagnée par l'adsorption d'AA à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de l'espèce à la surface de l'électrode. Le courant de ce palier croît proportionnellement avec la concentration en AA.

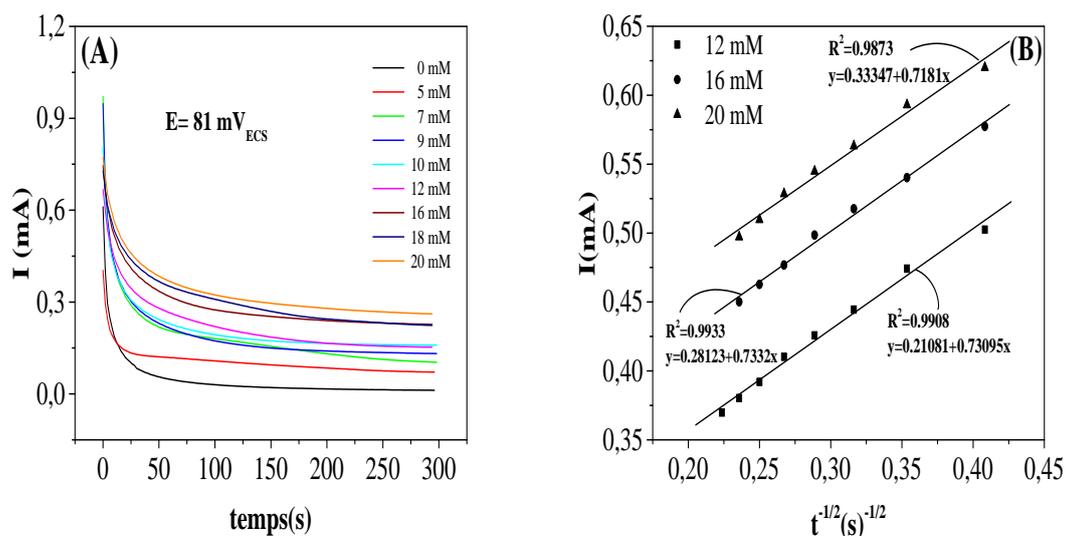
On vérifie que pour les portions décroissantes (pour [AA] =12, 16 et 20mM), la variation du courant  $i = f(t^{-1/2})$  est linéaire (figure III.20(B)). A partir de la pente des droites obtenues et en appliquant l'équation III.4 de Cottrell, nous aboutissons au calcul du coefficient de diffusion D, en supposant que le nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante  $n_a=1$ , comme il a été rapporté précédemment.

$$\text{Pour } C = 12 \text{ mM, } \rightarrow D = 2,03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Pour } C = 16 \text{ mM, } \rightarrow D = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Pour } C = 20 \text{ mM, } \rightarrow D = 7,05 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{moy}} = 1,295 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



**Figure III.20 :**(A): Chronoampégrammes d'oxydation d'AA à différentes concentrations (tampon phosphate 0,1M, pH=7) sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy,  $E = 81 \text{ mV}_{ECS}$ .  
(B) :  $I=f(t^{-1/2})$  pour [AA]= 12, 16 et 20 mM.

## Références bibliographiques

---

- [1] Z.Benyessad, L.Mouici, ‘‘Synthèse chimique et caractérisation des nanoparticules Cu, Ag et Ag-Cu en présence de l’extrait de la plante de romarin : Application antibactérienne et à l’électrooxydation de l’hydrazine’’, Mémoire de fin d’Etudes, (2015) Université de Béjaia, Algérie.
- [2] S. Yallappa, J. Manjanna, M.A. Sindhe, N.D. Satyanarayan, S.N. Pramod, K. Nagaraja, *Spectrochim. Acta A*, 110 (2013) 108.
- [3] S. Yallappa, J. Manjanna, L. Dhananjaya, *Spectrochim. Acta A*, 137 (2015) 236.
- [4] Y. Shin, I.T. Bae, B.W. Arey, G.J. Exarhos, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 4844.
- [5] S. Yallappa, J. Manjanna, S.K. Peethambar, A.N. Rajeshwara, N.D. Satyanarayan, *J. Cluster Sci.*, 24 (2013) 1081–1092.,
- [6] J.Y. Song, B.S. Kim, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 32 (2009) 79.
- [7] D. Raghunandan, B.D. Mahesh, S. Basavaraja, S.D. Balaji, S.Y. Manjunath, A. Venkatraman, *J. Nanopart. Res.*, 13 (2011) 2021.
- [8] S. R. KUCHEKAR, P. M. DHAGE, V. B. GAIKWAD, H. R. AHER and S. H. HAN, *Chemical Science Transactions*, , 7(4)( 2018) 696-702.
- [9] R. D. Kale, S. Barwar, P. Kane, A. Contractor, *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, 7(3)(2018)89-92.
- [10] L.Chilla, K.Yahiaoui, ‘‘Etude d’une électrode à pate de carbone modifiée par des oxydes (Cu, NiO et CuNiO) : application comme capteur pour la detemination de l’acide urique’’, Mémoire de fin d’Etudes, (2016) Université de Béjaia, Algérie.
- [11] S.Abdoune, N.Slimani, ‘‘Synthèse et caractérisation du Cobalt par l’extrait de la planteromarin et son application comme capteur électrochimiquepourla détection des sulfites’’, Mémoire de fin d’études, (2018) Université de Béjaia, Algérie.
- [12] R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1992.
- [13] R.Aitout, ‘‘Cinetique de depot de particules metalliques (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (polyorthomethoxyaniline (poma) et polypyrrole (ppy))’’, Thèse de doctorat, (2006) Université de Béjaia, Algérie.
- [14] W. Su et Jude O. Iroh, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2173.
- [15] F. Beck, R. Michaelis, F. Scholoten, B. Zinger, *Electochim. Acta*, 39 (2) (1994) 229.
- [16] P. N. Adams et A. P. Monkman, *Synth. Met.*, 87 (1997) 165.
- [17] W. Su et J. O. Iroh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65 (1997) 417.
- [18] W. Su, J. O. Iroh, *Synth. Met.*, 95 (1998) 159.

## Références bibliographiques

---

- [19] T. D. Nguyen, « *Elaboration des films de composite sur fer par électropolymérisation de pyrrole et de 1,5-diaminonaphtalène. Etude du mécanisme de protection par les mesures électrochimiques locales* », thèse de doctorat (2001), Université Paris VII, France.
- [20] R. G. Davidson, T. G. Turner, *Synth. Met.*, 72 (1995) 121.
- [21] Razika Aitout, Laid Markhloufi, Bouzid Messaoudi, Kamal Rahmouni et Hisasi Takenouti, *Anal de chimie*, 35(4)(2010)221.
- [22] J. B. Raouf, R. Ojani and S. Rachid-Nadimi, *Electrochim. Acta*, 49(2) (2004) 271.
- [23] B. K. Chethana and Y. Arthoba Naik, *Anal. Methods*, 4(2012)3754.
- [24] C. de la Fuente, J. A. Acuna, M. D. Vasquez, M. L. Tascon, M. I. Gomez and P. S. Batanero, *Talanta*, 44(4)(1997)685.
- [25] M. R. Akhgar, M. Salari and H. Zamani, *J. Solid State Electrochem.* , 15(4)( 2011)845.
- [26] H. Karimi-Maleh, M. A. Khalilzadeh, Z. Ranjbarha, H. Beitollahi, A. A. Ensafi and D. Zareyee, *Anal. Methods*, 4(7)( 2012)2088.
- [27] M. H. pournaghi-Azar, H. Razmi-Nerbin, *J. Electroanal. Chem.*, 488(2000)17.
- [28] Aurelia Magdalena Pisoschi, Andrei Florin Danet, Slawomir Kalinowski, *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, (2008)1.
- [29] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, (2001).
- [30] C. Hou, H. Liu, D. Zhang, C. Yang, M. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 666 (2016) 178.

---

# CONCLUSION

---

## Conclusion

---

Dans ce travail, nous avons montré, d'une part, que la synthèse verte des nanoparticules de Cu et d'Ag a été réalisée avec succès par l'action de l'extrait aqueux de la plante romarin comme réducteur et stabilisant. Ceci a été confirmé par la caractérisation des poudres de CuNPs et AgNPs par la diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX et l'analyse infrarouge (IR). Ces analyses ont montré également que les poudres obtenues sont de tailles nanométriques et sont recouvertes de la matière végétale issue de la plante. La présence de cette dernière rend les nanoparticules moins réactives. Dans ce cas, ces poudres nanométriques ont subies une calcination à 500°C pour obtenir des oxydes AgONPs et CuONPs. <sup>TM</sup>

D'autre part, cette étude est consacrée à l'élaboration des électrodes nanocomposites constituées de polypyrrole et de AgONPs ou de CuONPs. Ces nanocomposites sont électrodéposés galvanostatiquement sur un substrat d'acier en films fins couche par couche en milieu aqueux d'acide oxalique. Ainsi, ces électrodes nanocomposites présentent une structure finale : Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy. L'analyse IR de ces nanocomposites a montré que les spectres enregistrés sont similaires à celui donné par le PPy. Cependant, la présence des nanoparticules AgO et CuO fait déplacer les bandes dans les domaines de 753 cm<sup>-1</sup> à 1145 cm<sup>-1</sup> et de 1284 cm<sup>-1</sup> à 1600 cm<sup>-1</sup>, qui peut être attribué à la formation de liaisons entre AgONPs ou CuONPs avec les groupements fonctionnels de PPy.

Par la suite, ces électrodes nanocomposites sont testées dans la détection de l'acide ascorbique (AA) par électrooxydation dans la solution tampon phosphate 0,1M à pH=7. Pour se faire deux techniques électrochimiques sont appliquées à savoir la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Les résultats obtenus ont montré que :

- la réactivité de ces électrodes composites (Ac/PPy/PPyAgONPs/PPy et Ac/PPy/PPyCuONPs/PPy) vis-à-vis de la réaction de l'oxydation de l'AA est meilleure comparées au film de PPy seul. Ceci traduit que l'insertion de ces oxydes métalliques dans la matrice du polypyrrole rehausse sa réactivité.
- une meilleure réactivité électrocatalytique est enregistrée sur les électrodes composites modifiées par des catalyseurs calcinés CuO et AgO à une concentration dans la solution de 7g.L<sup>-1</sup>.

## Conclusion

---

- les tracées de la variation de courant de pic avec la vitesse de balayage ( $I_p=f(v_b^{-1/2})$ ) confirment que le processus de transport de charge à travers le film d'électrode est contrôlé par la diffusion.
- les pics d'oxydation des ions d'acide ascorbique évoluent proportionnellement avec leurs concentrations. Ainsi, le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de l'AA.
- par l'effet de la vitesse de balayage, la réaction d'oxydation de l'AA, sur ces deux électrodes, est régie par un transfert de matière sous contrôle diffusionnel.
- la réaction d'oxydation de l'AA sur l'électrode Ac/PPy/PPyAgO/PPy se fait avec un transfert de 10 électrons alors que sur l'électrode Ac/PPy/PPyCuO/PPy est de 16 électrons.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons conclure que ces électrodes nanocomposites peuvent donc être appliquées, d'un point de vue pratique, à la détermination de l'AA.

Les résultats de cette étude sont satisfaisants, néanmoins certains points restent à approfondir. Il serait donc intéressant de compléter cette recherche en analysant ces électrodes composites par la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission et DRX afin de bien élucider la composition de ces électrodes composites.

## Résumé :

---

*Ce travail de fin d'études est consacré à l'étude de la synthèse des nanoparticules de Cu et d'Ag par la plante de romarin «*rosmarinus officinalis*» comme agent réducteur. Le choix est porté sur cette méthode verte de synthèse vu son impact positif vis-à-vis de l'environnement.*

*Ces nanoparticules métalliques sont testées dans la réaction d'oxydation électrocatalytique de l'acide ascorbique en milieu aqueux en utilisant une électrode composite modifiée constituée d'un film feuilleté composé de deux couches de PPy (interne et externe) et une couche intermédiaire de PPy et de nanoparticules métalliques (PPyAgONPs et PPyCuONPs). Pour réaliser cette étude, nous avons conjointement mis en œuvre des méthodes électrochimiques ainsi que des techniques d'analyse.*

**Mots clés :** nanoparticules, acide ascorbique, cuivre, argent, électrodeposition, électrocatalyse, Polypyrrole, électrode composite.

---

## Abstract:

**In this study, we have interested to synthesis copper and silver nanoparticles (NPs) by green voice using *Rosmarinus officinalis* plant aqueous extract at room temperature. The formation of nanoparticles was confirmed using scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDX, Infrared and X-ray diffraction analysis. These nanoparticles were used as catalysts to modify thin films of polypyrrole electrochemical deposition layer by layer on steel substrate (*PPyAgONPs and PPyCuONPs*). The resulting composite modified electrodes were used for the detection of ascorbic acid examined in a solution of 0.1 M pH 7.0 phosphate buffer using cyclic voltammetry and chronoamperometry methods.**

**Keywords :** nanoparticles, ascorbic acid, copper, silver, electrodeposition, electrocatalysis, Polypyrrole, composite electrode.