

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

ABDOUNE Sonia & SLIMANI Nedjima

En vue de l'obtention du diplôme de

Master II

En Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

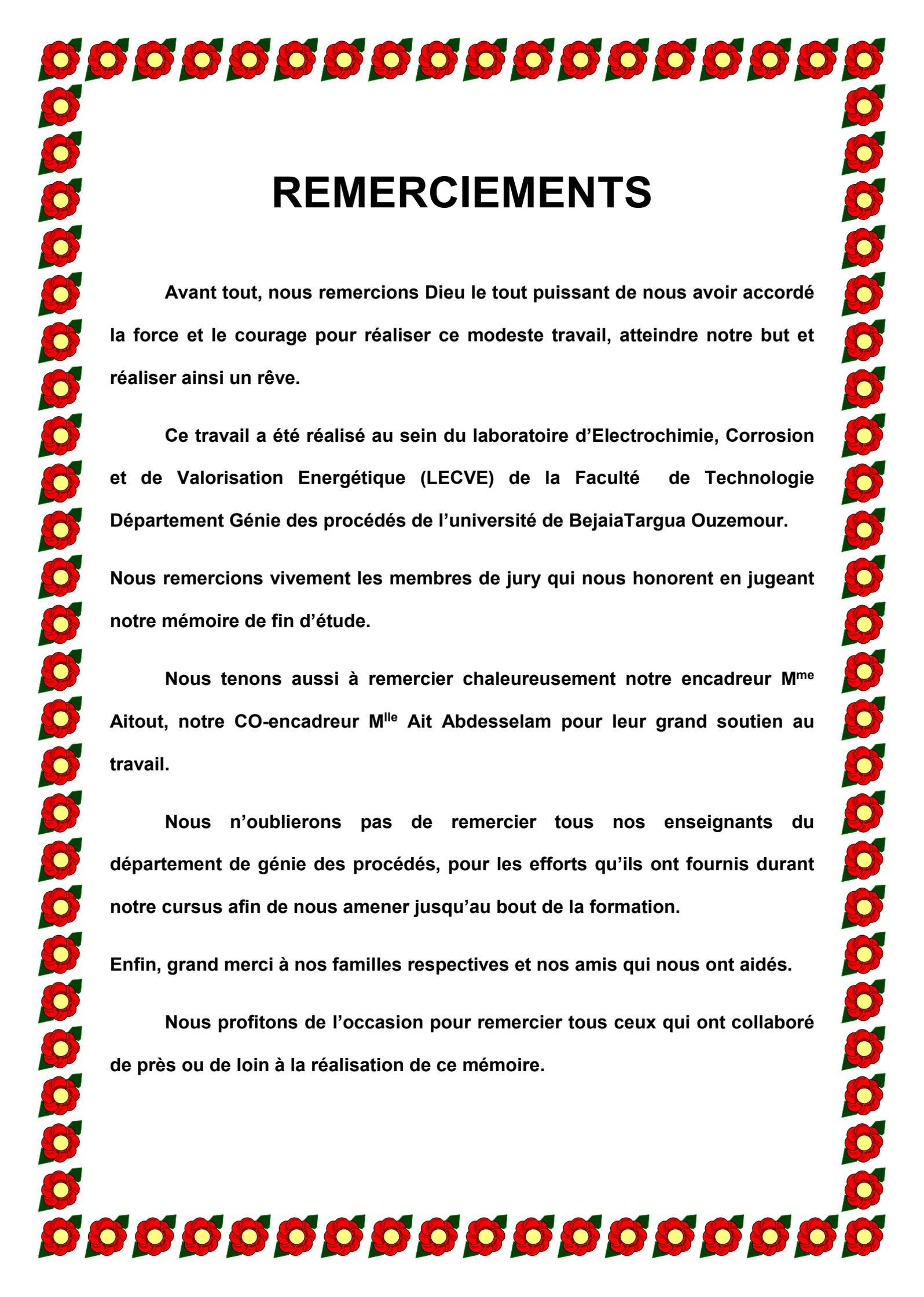
*Synthèse et caractérisation du Cobalt par l'extrait de la plante
romarin et son application comme capteur électrochimique
pour la détection des sulfites.*

Soutenu le 27 /06/2018.

Devant le jury composé de :

M ^{me} D.OUKIL	Maitre de conférences (A)	UAM, Bejaia	Présidente
M ^{me} N. BRINIS	Maitre de conférences (A)	UAM, Bejaia	Examinatrice
M ^{lle} R. AITOUT	Professeur	UAM, Bejaia	Encadreur
M ^{lle} D. AIT ABDESSELAM	Doctorante	UAM, Bejaia	Co-Encadreur

Promotion Juin 2018



REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la force et le courage pour réaliser ce modeste travail, atteindre notre but et réaliser ainsi un rêve.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) de la Faculté de Technologie Département Génie des procédés de l'université de BejaiaTargua Ouzemour.

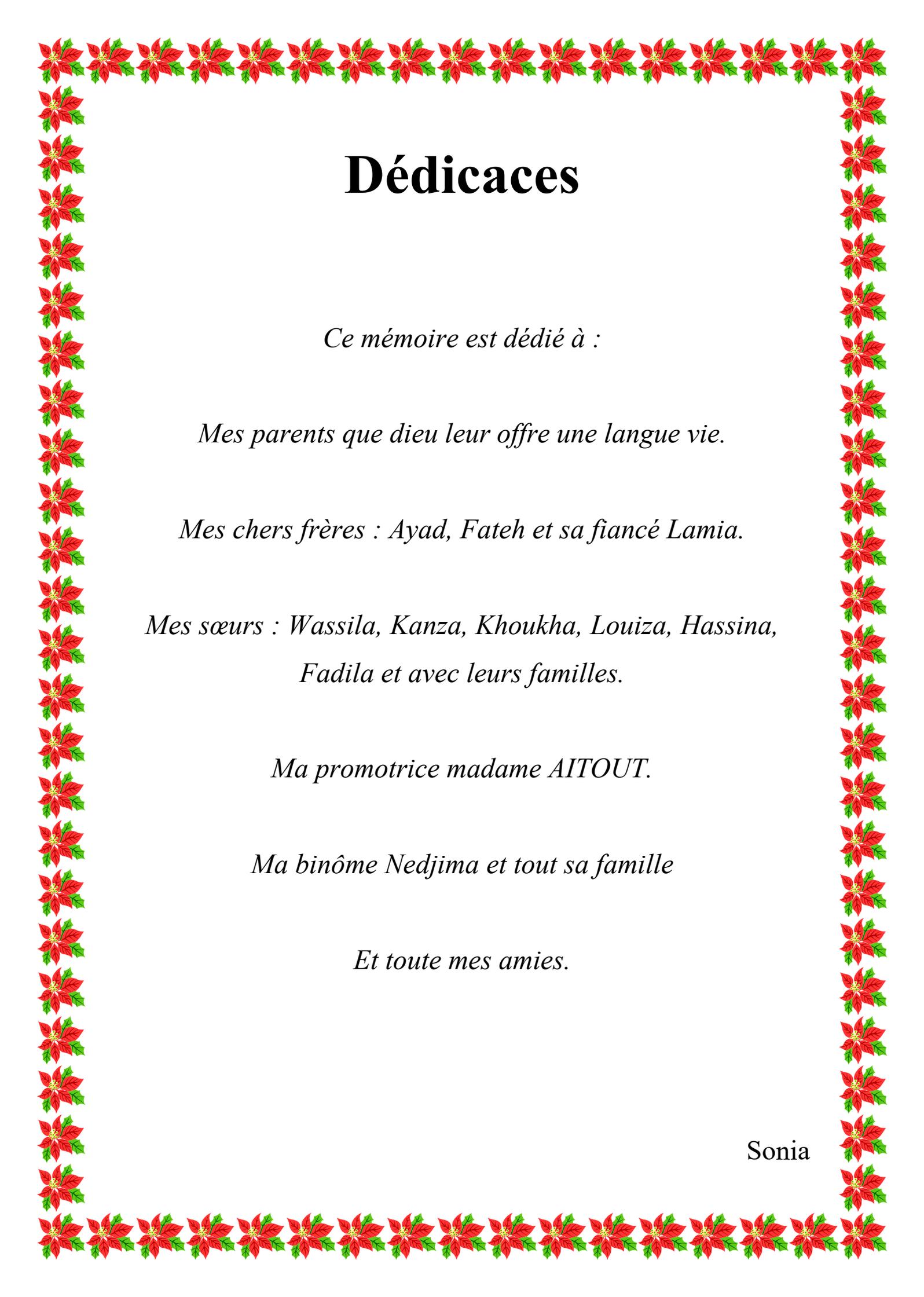
Nous remercions vivement les membres de jury qui nous honorent en jugeant notre mémoire de fin d'étude.

Nous tenons aussi à remercier chaleureusement notre encadreur M^{me} Aitout, notre CO-encadreur M^{lle} Ait Abdesselam pour leur grand soutien au travail.

Nous n'oublierons pas de remercier tous nos enseignants du département de génie des procédés, pour les efforts qu'ils ont fournis durant notre cursus afin de nous amener jusqu'au bout de la formation.

Enfin, grand merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés.

Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.



Dédicaces

Ce mémoire est dédié à :

Mes parents que dieu leur offre une longue vie.

Mes chers frères : Ayad, Fateh et sa fiancée Lamia.

*Mes sœurs : Wassila, Kanza, Khoukha, Louiza, Hassina,
Fadila et avec leurs familles.*

Ma promotrice madame AITOUT.

Ma binôme Nedjima et toute sa famille

Et toute mes amies.

Sonia



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 entourée pour ma réussite et mon bonheur.

*A mes chers frères Achour, Riad, Zoubir et Bilal.
A mes sœurs Mounia et Sihem*

Rien ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je vous porte que dieu vous garde et vous protège.

Je tiens à remercier mes tantes et leurs filles, ainsi que mes chères amies Sihem, Zohra et kahina pour leur soutien et encouragement tout au long de mes études, merci d'être toujours là pour moi que dieux vous protège.

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

Nedjima

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux : métaux, semi conducteurs et isolants.....	7
Figure I.2: Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique.....	9
Figure I.3 : Schéma d'une électrode indicatrice à pâte de graphite.....	13
Figure I.4 : Principe d'un facteur.....	14
Figure I.5 : Structure chimique des sulfites.....	17
Figure I.6: <i>Rosmarinus officinalis L</i>	19
Figure I.7 : Les structures des mono-terpènes majoritaires dans l'huile essentielle de Romarin.....	22
Figure I.8 : Structures des acides phénoliques dans le Romarin.....	22
Figure I.9 : Structures des flavones de Romarin.....	24
Figure I.10 : Structures des différents diterpènes phénoliques du Romarin.....	25
Figure I.11 : Dispositif de distillation par entrainement à la vapeur d'eau.....	28
Figure I.12: Montage de chauffage à reflux simple.....	30

Chapitre II

Figure II.1 : Etapes de préparation de la plante de romarin.....	36
Figure II.2 : Montage de chauffage à reflux dans l'eau.....	37
Figure II.3 : Protocole de préparation de l'extrait de plante romarin.....	37
Figure II.4 : Montage de filtration sous vide.....	38
Figure II.5 : Différentes étapes de la préparation des poudres de Co, de la centrifugation à l'étuvage.....	39
Figure II.6 : Préparation de l'électrode à pâte de carbone.....	40
Figure II.7 : Protocole de préparation des électrodes à pâte de CG modifiées.....	42
Figure II-8 : Cellule électrochimique réalisée.....	43
Figure II.9 : Electrode de travail utilisée.....	44
Figure II.10 : Electrode de référence utilisée ESS.....	44
Figure II-11 : Représentation de l'appareillage électronique Volta Master (VM1) utilisé....	46
Figure II-12: Représentation de l'appareillage électronique AUTOLAB utilisé.....	47
Figure II.13 : Aspect général d'un Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f	48

Figure II.14 : Spectrophotomètre UV-visible.....	50
Figure II.15 : Spectromètre à Transformé de Fourier de marque Shimadzu, modèle IR Affinity.....	51
Figure II-16 : Appareil DRX utilisé.....	52

Chapitre III

Figure III.1 : Spectres UV-visible du mélange réactionnel (10ml CoSO ₄ (0.1M) + 20ml extrait de romarin).....	55
Figure III.2 : Spectres infrarouge des nanoparticules des poudres Cobalt non calciné (A), calciné (B) et extrait de roarin (c).....	57
Figure III.3 : Spectres de Diffraction des Rayons X de catalyseur ((A) CoO, (B) Co).....	58
Figure III.4 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites ([SO ₃ ²⁻] = 10mM tampon phosphate 0,1M et pH=8), en absence (a) et en présence (c) de 10mM de sulfite sur l'électrode CG/10%CoO et (b) sur une électrode de carbone graphite non modifiée, V _b =8mV/s.....	60
Figure III.5 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites sur l'électrode de carbone graphite modifiée par des NPs de Co calciné (CG/10%CoO) à différentes concentrations en ions SO ₃ ²⁻ (tampon phosphate 0,1M et pH=8) à V _{ba} = 2mV/s.....	61
Figure III.6 : Voltampérogrammes d'oxydation des ions sulfites sur les électrodes de carbone graphite modifiées par le cobalt calciné et non calcinée dans la solution tampon phosphate 0,1M, pH=8 et [SO ₃ ²⁻]=10mM, V _b =8mV/s.....	62
Figure III.7 : Voltampérogrammes d'oxydation de sulfite ([SO ₃ ²⁻]=10mM, tampon phosphate 0.1M), sur l'électrode de CG/10%CoO à différents pH, V _b =8mV/s.....	63
Figure III.8 : Voltampérogrammes d'électrooxydation des sulfites ([SO ₃ ²⁻]=10mM, tampon phosphate 0,1M), sur une électrode à pâte de carbone graphite contenant différentes teneurs en CoO, V _b =8mV/s.....	64
Figure III.9 : (A) et (A') Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentration en ions SO ₃ ²⁻ (tampon phosphate 0,1M et pH=8), sur l'électrode CG/10%CoO. (B) Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration des sulfites.....	65

Figure III.10 : Voltampérogrammes d'oxydation des ions sulfites ($[\text{SO}_3^{2-}] = 10 \text{ mM}$, tampon phosphate $0,1\text{M}$, $\text{pH}=8$), sur l'électrode de CG/10%CoO à différentes vitesses de balayage élevées (A) et faibles (A').....	66
Figure III.11 : (A) : Variation du potentiel des pics d'oxydation des sulfites en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. (B) : Variation du courant des pics d'oxydation des sulfites en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage, résultats déduits de la figure III.10.....	68
Figure III.12 : (A) : Chronoampégrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (tampon phosphate $0,1\text{M}$, $\text{pH}=8$) sur l'électrode CG/10%CoO, $E_{\text{pi}} = 462 \text{ mV}_{\text{ESS}}$. (B) : Courbe de Cottrell pour $[\text{SO}_3^{2-}] = 4,10 \text{ et } 16\text{mM}$	69
Figure III.13: Réponses ampérométriques des électrodes CG/10%CoO dans le milieu tampon phosphate $0,1\text{M}$, $\text{pH}=8$ aux potentiels imposés $462\text{mV}_{\text{ESS}}$ lors de l'addition successive de 10mM de nitrates, 10mM de nitrites et 10mM de sulfites.....	70

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Caractéristiques des sulfites.....18

Tableau I.2: System botanique de la plante.....20

Chapitre II

Tableau II.1: Pourcentage du CG, paraffine et catalyseurs utilisés lors de la préparation des électrodes à pâte CG/Catalyseur.....41

Tableau II.2 : Volumes des solutions KH_2PO_4 et K_2HPO_4 à différent pH.....45

SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1- Généralités sur les nanoparticules métalliques.....	6
I.1.1- Historique des nanoparticules métalliques	6
I.1.2- Définitions des nanoparticules métalliques.....	6
I.1.3- Propriétés des nanoparticules métalliques.....	7
a) Propriétés structurales.....	7
b) Propriétés électroniques.....	7
I.1.4- Synthèse des nanoparticules métalliques.....	8
I.1.4.1- Synthèse par réduction chimique de sels métalliques.....	8
I.1.4.2- Synthèse par réduction électrochimique.....	8
I.1.4.3- Synthèse biologique.....	9
I.1.5- Application des nanoparticules métalliques.....	11
I.2- Types d'électrodes modifiées.....	12
I.2.1- Electrodes modifiées par un film métallique.....	12
I.2.2 Electrodes modifiées par un film de polymère.....	12
I.2.3- Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules ou nanoparticules métalliques.....	12
I.2.4- Electrodes modifiées à pâte de graphite.....	12
a) Définition.....	12
b) Configuration de l'électrode.....	13
I.3- Définition de capteur	13
I.3.1- Structure d'un capteur.....	14
I.3.1.1- Corps d'épreuve.....	14
I.3.1.2- Transducteur.....	14
I.3.2- Types de capteurs.....	14

➤ Capteurs électrochimiques.....	14
❖ Capteurs potentiométriques.....	15
❖ Capteurs ampérométrique.....	15
❖ Capteurs conductimétriques.....	16
❖ Capteurs impédancemétriques (impédimétriques).....	17
I.4- Oxydation électrocatalytique des sulfites.....	17
I.4.1- Généralités sur les sulfites.....	17
I.4.2- Détection électrochimique des sulfites.....	18
I.5-Notion sur la plante de romarin.....	18
I.5.1- Définition	18
I.5.2- Famille	19
I.5.3- Genre	19
I.5.4- Systématique botanique de la plante	19
I.5.5- Origine et récolte de la plante.....	20
I.5.5.1- Aire géographique.....	20
I.5.5.2- Récolte de la plante.....	20
I.5.6- Composition chimique de Romarin.....	20
I.5.6.1- Chronologie de la recherche sur le romarin.....	20
I.5.6.2- Huile essentielle.....	22
I.5.6.3- Composition phénolique.....	22
I.5.6.3.1- Les acides phénoliques.....	22
I.5.6.3.2- Flavonoïdes.....	23
I.5.6.3.3- Diterpènes.....	24
✚ 1 ^{ère} Classe.....	24
✚ 2 ^{ème} Classe.....	25
✚ 3 ^{ème} Classe.....	25
I.5.7.- Domain d'utilisation de la plante.....	26
I.5.7.1- Industrie agro-alimentaire	26
I.5.7.2- Alimentation	26
I.5.7.3- Alimentation diététique, Tisanes herbales.....	26
I.5.7.4- Industrie cosmétique et parfumerie	26
I.5.7.5- La thérapie.....	26
I.5.8- Technique extractive.....	27
I.5.8.1- Hydro distillation (clevenger)	27

I.5.8.2- Entraînement à la vapeur d'eau (Alambic)	27
I.5.8.3- Extraction par solvant	28
I.5.8.4. Les méthodes d'extraction par solvant.....	28
a) Soxhlet.....	28
b) Macération à froid.....	29
c) Ultrasons	29
I.5.8.4- Extraction à reflux.....	29
Références bibliographiques.....	31

Chapitre II : Conditions expérimentales et Méthodes d'étude.

II.1- Conditions expérimentales.....	36
II.1.1- Préparation de la plante de romarin.....	36
II.1.2- Préparation de l'extrait de la plante de romarin.....	36
II.1.3- Séparation de l'extrait.....	38
II.1.4- Synthèse des nanoparticules de cobalt.....	38
II.1.5- Préparation de l'électrode à pâte de carbone graphite modifié par les NPs de Co métalliques CG/Co.....	40
II.1.6- Cellule électrochimique.....	43
a) Electrode de travail (ET).....	43
b) Electrode de référence (ER).....	44
c) La contre électrode (CE).....	45
II.1.7- Milieu de détection	45
II-2 Dispositifs électrochimiques utilisés.....	45
II-3- Méthodes expérimentales d'étude	47
II.3.1- Méthodes électrochimique.....	47
II.3.1.1- Voltammétrie.....	47
II.3.1.2- Voltammétrie cyclique.....	47
II.3.1.3- Chronoampérométrie.....	48
II.3.2- Méthodes d'analyses.....	49
III.3.2.1- UV-visible.....	49
II.3.2.2- Spectroscopie Infrarouge (IR).....	50
II.3.2.3- Diffraction des rayons X (DRX).....	51
Références bibliographiques.....	52

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1- Caractérisation des nanoparticules (NPs) métalliques de cobalt.....	54
III.1.1- Analyse UV-visible.....	54
III.1.2- Analyse structurale par infrarouge.....	55
III.1.3- Analyse structurale par DRX.....	57
III. 2- Etude de l'oxydation électrocatalytique de sulfite SO_3^{2-} sur les électrodes à pâte de carbone graphite (CG) modifiées par des NPs de Cobalt.....	59
III.2.1-Comportement électrocatalytique d'une électrode à pâte de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de SO_3^{2-}	59
III.2.2- Optimisation des paramètres relatifs à la réaction d'oxydation électrocatalytique de SO_3^{2-} sur une électrode de CG/CoO.....	61
a) Effet de la calcination du catalyseur.....	61
b) Effet du pH.....	62
c) Effet de la teneur en CoO dans la pâte de carbone graphite.....	63
III.2.3- Étude cinétique de la réaction d'oxydation des sulfites sur l'électrode CG/10%CoO.....	64
III.2.3.1- Étude cinétique par la voltamétrie cyclique.....	64
a) Effet de la concentration.....	64
b) Effet de la vitesse de balayage.....	66
III.2.3.2- Étude de la détection des sulfites par chronoampérométrie	68
III.2.4- Etude des interférences sur l'électrode de travail	70
Références bibliographique.....	71
Conclusion	72

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les matériaux métalliques de taille nanométrique ont suscité un intérêt croissant ces vingt dernières années. En effet, leur taille nanométrique leur confère une surface spécifique très importante et donc potentiellement un nombre de sites actifs élevé que lorsqu'ils sont à l'état massif. Leur champ d'application est par conséquent très vaste : capteurs optiques, catalyse, analyse biologique, photovoltaïque ou l'électronique du futur [1, 6].

Concernant les nanoparticules (NPs) métalliques les plus utilisées sont les métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Au,...) 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 [7, 8].

Le développement des méthodes simples pour la préparation et la mise en forme de nanoparticules de taille et de forme contrôlées est encore actuellement un objectif important. Plusieurs méthodes physiques et chimiques sont disponibles pour la synthèse des nanomatériaux. Nous citons comme méthodes physiques : Laser pulsé, Implantation ionique et Pyrolyse laser. Les principaux inconvénients de ces méthodes sont leurs faibles taux de production, forte consommation d'énergie et les coûts élevés.

Diverses méthodes chimiques sont utilisées pour produire les NPs métalliques, qui consistent en une réduction contrôlée des sels métalliques pour obtenir des NPs métalliques avec la taille et la forme désirée, tel que le transfert de phase liquide-liquide [9], la voie micellaire inverse [10], méthode Sol-gel [11]. Ces approches chimiques ont des avantages, du fait que certains procédés chimiques sont peu coûteux, mais elles présentent les inconvénients tels que la contamination résultante des précurseurs chimiques et stabilisants, la toxicité des solvants utilisés et de la production des sous-produits dangereux.

Pour surmonter le problème des déchets toxiques et la surconsommation d'énergie, des méthodes plus écologiques et plus respectueuses de l'environnement ont été proposées [12]. Les ressources biologiques telles que les extraits de plantes peuvent être utilisées de manière rapide, efficace, simple et économique pour produire les NPs métalliques souhaitées [13, 14]. En effet, ces extraits de plantes agissent en tant qu'agents réducteurs et stabilisants efficace, 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

Introduction générale

des plantes médicinales et la biosynthèse des nanoparticules offrent des opportunités intéressantes pour une large gamme d'applications biomédicales.

Parmi les NPs métalliques, nous trouvons le cobalt et ses oxydes où leur synthèse par les plantes a été démontrée avec succès [12]. Ces nanoparticules d'oxyde de cobalt ont été utilisées éventuellement dans des applications biologiques et leur biocompatibilité avec les cellules sanguines humaines.

L'emploi des électrodes modifiées par des NPs métalliques comme catalyseurs a enregistré un élan considérable dans le domaine de l'électrocatalyse. Parmi les matériaux d'électrodes qui sont couramment développés, on peut citer la pâte de carbone dont les recherches furent initiées par Adams en 1958 [15]. Ces travaux ont été poursuivis sans cesse en faisant impliquer ce type de matériaux d'électrode dans de multiples domaines d'application dans le but d'étudier leur comportement électrochimique et leur activité électrocatalytique ainsi que leur aptitude à l'électrocatalyse. Parmi ces travaux, on peut citer ceux qui ont été consacrés à l'oxydation des phénols, de méthanol [16], des nitrites et des sulfites [17]. L'avantage de l'emploi de ces matériaux d'électrode offre la possibilité de réaliser la catalyse hétérogène permettant l'utilisation de faibles concentrations en catalyseurs et facilitant la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse, par voie verte, des NPs du métal de transition à savoir le cobalt, en utilisant l'extrait de la plante romarin (du nom scientifique *rosmarinus officinalis*) comme agent réducteur et stabilisant. Cette plante pousse abondamment dans la région de Béjaia et présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elle rentre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage), l'extrait de la plante de romarin est obtenu par la technique à reflux dans l'eau. Cet extrait est ensuite utilisé comme réducteur dans l'élaboration des nanoparticules métalliques de cobalt (Co). Par la suite, cette étude est orientée à l'élaboration et l'étude des propriétés électrochimiques des électrodes composites à pâte de carbone modifiées par des catalyseurs de cobalt (Co) et d'oxyde de cobalt (CoO) (obtenu après calcination de Co) vis-à-vis de l'oxydation des

Introduction générale

sulfites. Ces sulfites sont oxydés à l'interface de ces électrodes modifiées pour être transformé en sulfates inoffensifs.

En effet, les sulfites sont donc très présents dans notre quotidien et abondamment employés par les industriels de l'agro-alimentaires et des boissons comme agent de conservation et pour leurs propriétés chimiques très fonctionnelles.

En fait, les sulfites se caractérisent par leur capacité à capter les molécules d'oxygène et à les emprisonner avant qu'elles n'oxydent les aliments. Ainsi, grâce à leurs propriétés antioxydantes, ils empêchent l'altération et la décoloration des aliments au cours de leur entreposage et de leur distribution [18]. Malgré ces grands avantages, la teneur en sulfites dans les aliments et les boissons devrait être strictement limitée en raison de leur toxicité potentielle et de ses effets nocifs envers les personnes hypersensibles. Les sulfites sont considérés comme des allergènes alimentaires bien connus.

Afin de quantifier un tel niveau de sulfite à l'état de trace, plusieurs méthodes ont été rapportées à partir de diverses matrices d'échantillons [18]. Parmi ces méthodes, les procédés électrochimiques trouvent une utilisation répandue en raison de leur simplicité, de leur facilité de modification et de leur facilité d'adoption.

A notre connaissance, aucun travail de recherche n'a été rapporté sur l'utilisation des NPs métalliques de cobalt obtenus par synthèse directe en utilisant l'extrait de la plante de romarin et leur utilisation comme catalyseurs dans une matrice à pâte de carbone.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur les généralités sur les nanoparticules métalliques ainsi que les électrodes modifiées, et leur application à l'oxydation des sulfites.

Le chapitre II présente la mise en place des conditions d'obtention de l'extrait de la plante de romarin, de la synthèse des NPs métalliques de Co et la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude.

Introduction générale

Le chapitre III englobe les résultats de la caractérisation des nanoparticules métalliques de cobalt (Co) et d'oxyde de cobalt (CoO), ainsi que les tests électrocatalytiques de l'oxydation des sulfites réalisés sur les électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par ces NPs métalliques.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir cette étude.

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

Références Bibliographique

- [1] H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg Chem.* (2001) 2455.
- [2] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2887.
- [3] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
- [4] J. D. Aiken III, R.G. Finke, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 145 (1999) 1.
- [5] F. Raimondi, G. Scherer, G. Kötz, R. Wokaun, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 2190.
- [6] C. Welsh, M. Compton, R. A. *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 601.
- [7] F. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* 657(2016) 655.
- [8] N. Matinise, X. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, M. Maaza, *Appl. Surf. Sci.*, 406(2017)339.
- [9] A. Demortiere, and C. Petit, *Langmuir* 23(2007) (16).
- [10] C. Petit, and M. P. Pileni, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 166(1997) 2.
- [11] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* (2000) 30, 545.
- [12] A. Diallo, B. Ngom, E. Park, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* 646(2015b) 425.
- [13] M. Ovais, A.T. Khalil, A.Raza, M.A. Khan, I.Ahmad, N.U. Islam, *Nanomedicine*, 12 (23) (2016) 3157.
- [14] M. Ovais, A. Raza, S. Naz, N.U. Islam, A.T. Khalil, S. Ali, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, (2017)1–15.
- [15] H.S. Nalwa, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers (2001).
- [16] 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).
- [17] H. Heli, I. Eskandari, N. Sattarahmadyd, A.A. Moosavi-Movahedi, *Electrochim. Acta.*, 77 (2012) 294.
- [18] A. Isaac, C. Livingstone, A.J. Wain, R.G. Compton, J. Davis, *Trends in Analytical Chemistry* 25 (2006) 589.

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, suivies de la description des méthodes de synthèse des nanomatériaux usuelles. Une revue bibliographique est présentée sur l'élaboration des nanoparticules métalliques par des extraits de plantes comme agent réducteur et stabilisant et leur application en électrocatalyse et à la détection de certaines molécules telles que les sulfites. Enfin, nous terminons cette partie en proposant quelques notions sur la plante romarin utilisée dans cette étude pour la synthèse des nanoparticules de Co ainsi que sa composition. Différentes techniques d'extraction utilisées pour la préparation des extraits de plantes seront également présentées.

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]. Il avait préparé une dispersion de nanoparticules d'or en milieu aqueux d'une remarquable stabilité en raison de l'adsorption des ions citrates sur leur surface. Il avait lui-même attribué la couleur rouge-vin de la «pseudo-solution» d'or à la taille infime des nanoparticules.

Pour décrire une telle suspension, ce n'est que plus tard en 1861 que le scientifique britannique Thomas Graham inventa le mot «colloïde» [2]. L'étude des phénomènes colloïdaux se sont poursuivis dès lors et ont beaucoup contribué au développement de la chimie-physique durant le 19^e et le début du 20^e siècle. Aujourd'hui, l'engouement sans précédent à l'égard des nanomatériaux a eu un très fort impact sur le progrès 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, ainsi que les progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes physiques intervenant à l'échelle nanoscopique ont grandement contribué à l'essor du domaine des nanosciences.

Pour fabriquer des structures de taille nanométrique il existe classiquement deux grandes approches. La première consiste en la diminution de la taille des objets déjà existants, c'est la démarche descendante ou «top-down» bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes. Cette approche a besoin de technologie de précision, comme par exemple, la nano lithographie, qui en utilisant la lumière visible permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant cette lumière par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, on parvient à graver des motifs plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm. La seconde approche consiste en un assemblage de précurseurs atomiques ou moléculaires pour construire des systèmes de plus en plus complexes, c'est la démarche montante «bottom-up». La synthèse chimique figure parmi les méthodes les plus efficaces qui permettent d'obtenir différents types de nano structurations

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 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [3].

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 et de surface.

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 [4]. 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'énergie séparées par des bandes interdites ou se chevauchant entre elles pour former une seule bande plus large (figure I.3). L'écart entre deux niveaux d'énergie 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. Quand le nombre d'atomes 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.

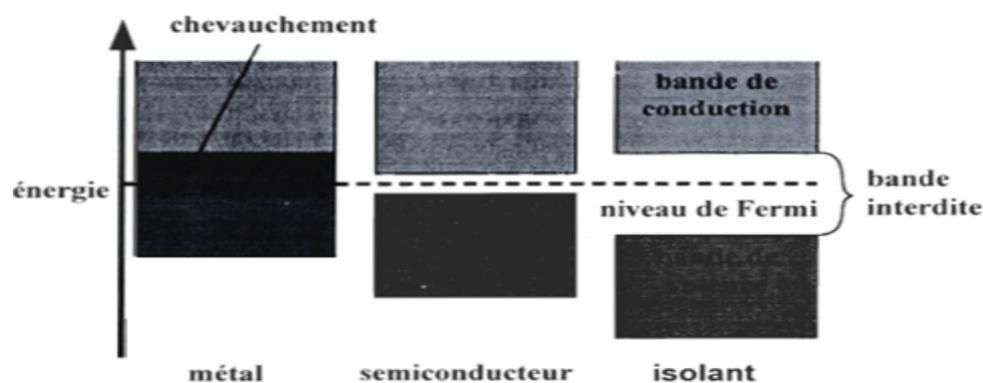


Figure I.1 : Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux : métaux, semi conducteurs et isolants.

I.1.4- Synthèse des nanoparticules métalliques

Depuis les années quatre-vingt-dix (1990), la synthèse des nanoparticules métalliques a connu 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, moléculaire et le monoxyde de carbone. Les agents stabilisations classiques sont les polymères (PVP, PVP ou PVE) [5] et plus récemment les dendrimères (PAMAM) [6].

Des nano clusters de métaux de transition ont été synthétisés par réduction de sels métalliques en milieu tétrahydrofurane par le tetra- alkylammoniumhydro triorga-noborates, leurs tailles sont comprises entre 10 et 100 Å [7,8]. 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 [9].

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 complexants. La PVP agit également comme agent complexant et structuré [10].

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 borohydrure 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 polyacrylates en utilisant l'hydrogène gazeux. La taille des nanoparticules préparées est pratiquement similaire, elle est de l'ordre de 4 à 10 nanomètres [11].

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. [12,13] ont été les premiers à développer une méthode de synthèse des nanoclusters de métaux de transition en utilisant une anode sacrificielle et un électrolyte support du type halogénure d'alkyl ammonium comme agent stabilisant (figure I.2). 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 protecteur colloïdal tel que les ions tetra alkylammonium et précipitation des colloïdes métalliques nanostructures.

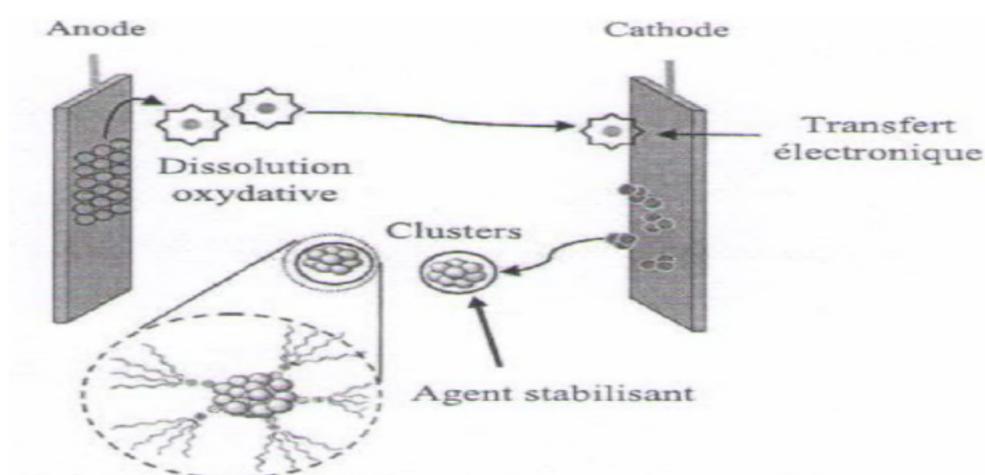


Figure I.2: Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique [14].

Par la suite, plusieurs travaux ont été consacrés à la synthèse de nanoparticules de palladium [15] de platine [16] et d'or [17] 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 toxique 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'extrait 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 satisfaisant, 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 [18].

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 utilisé 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 [19].
- S.Yzllappa et al. (2013) ont synthétisé 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 Cu^{2+} s'est produite en environ 8 minutes [20].
- F. Gholamhoseinpoor et al. (2015) ont synthétisé 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 [21].
- Des nanoparticules bimétalliques or/argent ont été synthétisées à 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 conduit à la formation de l'alliage [22].
- 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 [23]. Ces nanoparticules ont trouvé comme application 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 Brilliant Orange 3R (RBO 3R) [24].

Dans ce travail, nous avons utilisé l'extrait de la plante romarin obtenu par extraction à reflux dans l'eau comme agent réducteur pour la synthèse des nanoparticules de cobalt.

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 substances 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 se 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'électrocatalyse sur les oxydes métalliques. Parmi les oxydes métalliques, les oxydes de cobalt ont particulièrement attirés l'attention car ils ont montré une stabilité et une activité électrocatalytique très intéressante pour l'oxydation des nitrites [25] et sulfites [9, 25, 26] ou encore la dégradation des colorants polluants par effet photocatalytique [24] et une activité antimicrobienne [23].

Actuellement, la nouvelle méthode d'élaboration de ces nanoparticules métalliques sous forme de poudre a été proposée, il s'agit de 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 [27] et des sols [28], le traitement des eaux de consommation [29], le contrôle de la pollution [30] ou encore le recyclage des déchets. Dans ces applications, les nanoparticules sont utilisées en tant que membrane nanostructures, catalyseurs ou nano adsorbants.

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 [31-33], plus spécifiquement des films métalliques. En 1986, Pletcher et al. ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle 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 [34].

I.2.2 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 [35].

I.2.3- 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 électro analytiques [36,37] par incorporation de particules métalliques dans le film polymérique [38,39], et ceci s'effectue suivant plusieurs méthodes : par cémentation [40,41], électro réduction 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 [42, 43,36]

I.2.4- Electrodes modifiées à pâte de graphite

a) Définition

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 [44]. 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.

La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger ou bien par polissage mécanique [45].

b) Configuration de l'électrode

La configuration de l'électrode à pâte de graphite est celle représentée sur la figure ci-dessous.

Elle est obtenue en mélangeant intimement la poudre de graphite, le composé électro actif et le liant (généralement le bromonaphtalène, le chloronaphtalène, ou le nujol (l'huile de paraffine)), puis en l'introduction dans un tube de verre au fond duquel un disque poreux (verre fritté) est soudé la pâte est alors compacté dans ce tube de verres, par pressage entre le disque de verre poreux et un support métallique servant de collecteur électronique et connecté à l'arrière du circuit de mesure. Après immersion de ce dispositif dans la solution électrolytique, le disque de verre frotté permet le contact entre celle-ci et la pâte de graphite + liant [45].

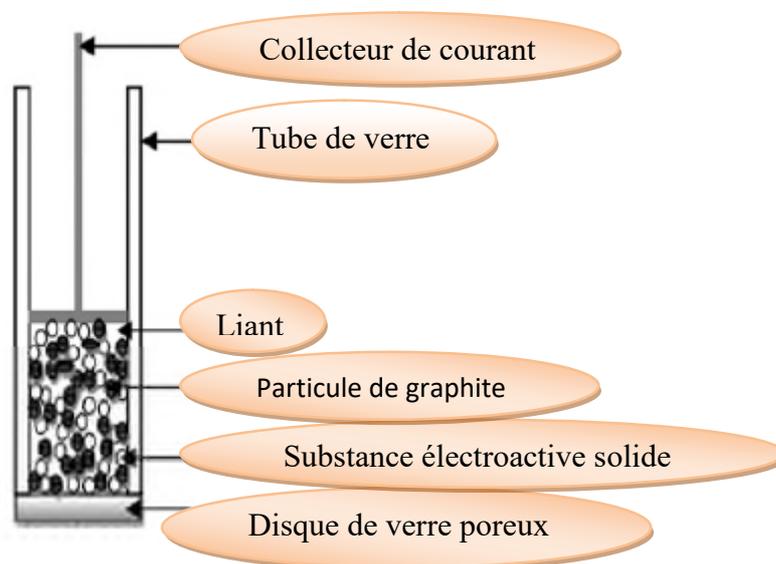


Figure I. 3 : Schéma d'une électrode indicatrice à pâte de graphite [45].

I.3- Définition de capteur

Par définition, un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... (Mesurande) en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant (la figure I.4 présente le principe d'un capteur) [46].

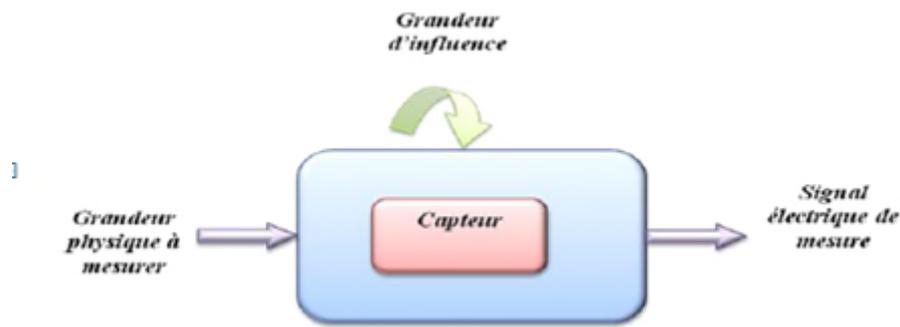


Figure I.4 : Principe d'un facteur.

I.3.1- Structure d'un capteur

Un capteur est constitué de deux éléments principaux : le corps d'épreuve et le transducteur.

I.3.1.1- Corps d'épreuve

Le corps d'épreuve est un récepteur sensible qui fait la reconnaissance de la grandeur à mesurée et la transforme en une grandeur physique appelée mesurande.

I.3.1.2- Transducteur

Le transducteur est un élément lié au corps d'épreuve, il sert à exploiter le mesurande et le transformer en signal électrique exploitable.

Différents types de transducteurs existent, et cela dépend de la nature de la grandeur à étudier (enthalpie de réaction, changement de masse, concentration de solution,...). Et selon le type de transducteur employé on peut avoir plusieurs types de capteurs, qui seront définis ci-dessous [47].

I.3.2- Types de capteurs

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

➤ Capteurs électrochimiques

❖ Capteurs potentiométriques

Un capteur potentiométriques est un capteur qui sert à mesurer, à courant nul, l'accumulation de charges électriques à la surface d'une électrode, et cela se traduit par la

différence de potentiel qui s'établit entre deux électrodes : une électrode de travail et une électrode de référence. Cette différence de potentiel est fonction de la concentration des ions présents dans l'électrolyte où le capteur est plongé.

Dans le cas d'un électrolyte contenant des espèces oxydo-réductrices, on utilise les électrodes redox qui sont constituées d'un matériau conducteur inattaquable qui permet un échange d'électrons entre les oxydants et les réducteurs présents dans la solution, ce qui entraîne l'établissement d'un potentiel d'équilibre sur cette électrode, lorsque la vitesse d'échange entre les espèces devient constante

Pour l'équilibre électrochimique suivant : $Ox + ne \leftrightarrow Red$

L'expression de son potentiel d'équilibre est donnée par la relation de Nernst :

$$E_{eq(Ox/Red)} = E^0_{(Ox/Red)} + (RT/nF) \ln(a_{Ox}/a_{Red}) \quad (I.2)$$

Avec

E^0 : Potentiel standard du couple.

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$).

F : Constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}$).

T : Température absolue en Kelvin.

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox.

a : Activité de l'espèce considérée.

Ces capteurs ne sont pas utilisés dans le cas de faibles concentrations (M), car à ces concentrations le potentiel d'équilibre est perturbé par l'électrolyse d'impuretés.

❖ Capteurs ampérométriques

Un capteur ampérométrique sert à mesurer l'intensité du courant qui traverse une cellule électrochimique en fonction de la concentration des espèces électroactives à un potentiel imposé.

$$i = nFD \left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{Z=0} \quad (I.3)$$

Avec :

D : Coefficient de diffusion moléculaire en solution (m^2/s) ;

C : Concentration ou activité de l'espèce électro active (M) ;

Z : Distance à l'électrode (m) ;

$\left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{z=0}$ = Gradient de concentration de l'espèce électro active à l'électrode.

Le principe de fonctionnement de ce type de capteur repose sur l'électrolyse d'une espèce électroactive entre une électrode de travail (indicatrice) et une électrode de référence, à une tension (E_A) correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce. La hauteur (i) du palier limite de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce oxydée ou réduite à l'électrode indicatrice.

Parmi les capteurs ampérométriques, on peut distinguer :

- Les capteurs redox, qui permettent de mesurer des espèces oxydables ou réductibles en solution
- Les capteurs à gaz, dans lesquelles l'électrode la plus utilisée est l'électrode à oxygène, elle permet de détecter la teneur en oxygène dans un liquide ou dans un gaz [47,48].

❖ Capteurs conductimétriques

La conductimètre permet de mesurer les variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au cours d'une réaction électrochimique.

Son principe repose sur la mesure de la conductivité électrique d'une solution électrolytique contenant des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions.

Pratiquement la mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution, une cellule de mesure comprenant deux électrodes soumises à un signal électrique, généralement alternatif et de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations et à l'électrolyse qui entraînent une variation de résistance

La conductance électrique (G) d'un corps, inverse de sa résistance, est donnée par la formule suivante :

$$G = \gamma (S/L) \tag{I.4}$$

Avec :

G : conductance électrique (siemens) ;

S : Surface de la section perpendiculaire à la direction du courant (cm^2);

γ : Conductance spécifique ou conductivité (siemens/cm);

L : longueur (cm).

Ces capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions puisqu'ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque [48].

❖ Capteurs impédancemétriques (impédimétriques)

Ces capteurs reposent sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique, en impliquant une perturbation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude, entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence, ce qui permet de mesurer un courant, de même forme, généré entre l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire. Le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesuré définit l'impédance du système électrochimique [49].

I.4- Oxydation électrocatalytique des sulfites

I.4.1- Généralités sur les sulfites

Les sulfites sont des composants chimiques contenant l'ion sulfite SO_3^{2-} . Ce sont des substances qui existent dans la nature (aliments fermentés, polluants atmosphériques : SO_2 , H_2SO_3). Ils sont utilisés par l'homme comme conservateurs, ajoutés dans certains aliments pour leurs propriétés anti-oxydantes, et dans certains médicaments pour leurs propriétés antiseptiques [50].

Les sulfites émis par les industries chimiques telles que les fabriques de papier et les raffineries jouent un rôle important dans la pollution de l'air et mènent à la production des pluies acides ainsi que l'acidification des sols, lacs et causes des dommages sur les cultures, bâtiments ainsi que la vie aquatique (diminution du taux d'oxygène) [51]. Sur le plan santé des taux élevés de sulfites produisent des effets toxiques et allergiques. Il a été prouvé que ses taux élevés affectent les personnes asthmatiques [52] causant ainsi des transformations mutagéniques ainsi que cancer géniques.

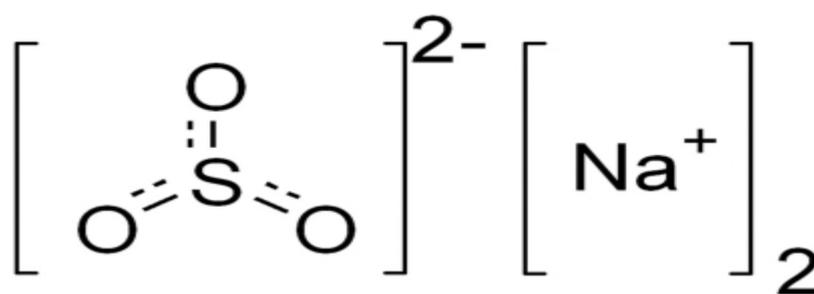


Figure I.5 : Structure chimique des sulfites.

Tableau I.1: Caractéristiques des sulfites [52]

Nom IUPAC	Sulfite de sodium
Masse molaire	126.06 g/mol
Aspect	Cristaux blancs ou poudres
Point de fusion	600°C
Solubilité dans l'eau	Forte

I.4.2- Détection électrochimique des sulfites

L'importance médicale et environnementale de cette molécule a induit le développement de méthodes simples et rapides de détection des sulfites. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont les techniques colorimétriques, fluorométriques et électrochimiques. Ces dernières sont plus rapides, plus sélectives (mise en place d'électrodes modifiées) et moins coûteuses. Parmi les travaux réalisés sur la détection et l'oxydation des sulfites on cite [52].

- ❖ Electrode de pâte de nanotubes de Carbone modifiée avec du Férocène [50].
- ❖ Electrode de platine modifiée avec un film de Cuivre-Salen nanostructuré [53].
- ❖ Electrode de carbone vitreux modifiée avec un film de poly (Ni-(protoporphyrine IX)) [54].
- ❖ Electrode de carbone vitreux modifiée avec un film de polymère de Fe-tetra-4 aminophnylporphyrine [55].
- ❖ Electrode de pâte de carbone graphite modifié avec du cobalt hexacyanoferrate [56].

I.5-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 Co^{2+} . Cette voie de synthèse verte permet de former des poudres de métal de cobalt sans ajout de stabilisant ni d'autres produits chimiques. De ce fait, nous avons jugé utile de donner quelques notions sur cette plante.

I.5.1- Définition

Le nom latin osmarinus est interprété, comme dérivé de « ros » rosée et « marinus » appartenant à la mer autrement rosée marin, ce qui fait référence à la présence du romarin sur les cotes et les îles de la Méditerranée et à diverses légendes liées à cette plante [57].



Figure I.6: *Rosmarinus officinalis L.*

I.5.2- Famille

Le romarin appartient à la famille labiatae, famille connue depuis l'oligocène, c'est l'une des familles les plus répandues dans le bassin méditerranéen et spécialement en Algérie. Elle comprend plus de 3300 espèces et environ 200 genres [58].

La famille labiatae est composée de plantes herbacées ou arbustes, très rarement arbres ou lianes. Elles ont des feuilles décussées, sans stipules, les tiges souvent quadrangulaires inflorescences. Fleurs 5 m en générale hermaphrodite ; dite bilabée. Fruits tetracheneres, rarement une drupe, presque toujours exalbuminée [59].

I.5.3- Genre

Le romarin, du latin *rosmarinus officinalis* « Rosee de la mère », comprend moins que la seule espèce lincéne *rosmarinus officinalis* même si celle-ci comprend un grand nombre de variétés [58], Le *R.Lavendulaceus* est le plus connu en Algérie, en particulier [60].

C'est un arbrisseau aromatique, toujours vert de 1 à 2 m et qui peut vivre plus de 30 ans. Il a des feuilles sessiles, étroitement lancéolés enroulées sur les bords et coriaces blanchâtres en dessous. C'est fleurs d'une bleue pale, le plus souvent maculées intérieurement de violet, sont disposées en courtes grappes denses. A deux lèvres distinctes et deux étamines [61].

I.5.4- Systématique botanique de la plante

La systématique botanique est pour un chercheur la carte d'identifications de la plante et sans cette dernière, il est très difficile d'entamer un travail de recherche. On peut résumer la systématique botanique de la plante comme suit [60] :

Tableau I.2: System botanique de la plante

Embranchement	Classe	Ordre	Famille	Genre	Espèce
Angiospermes	Dicotylédones	Tubiflorae	Labiatae	Rosmarinus	Officinalis

I.5.5- Origine et récolte de la plante

I.5.5.1- Aire géographique

Le romarin spontané qui pousse sur les cotes méditerranéennes, et le sud-ouest de l'Asie, est souvent cultivé dans les jardins comme clôture. Le Romarin affectionne particulièrement les terrains calcaires. C est pourquoi on le trouve essentiellement dans les garrigues maquis non loin de la mer.

En Algérie, le romarin est l'une des sept espèces végétales excédant 50.000 hectares sur le territoire national [61].

Appellations régionales en Algérie : en plus souvent

- Région de l'Est : Eklil
- Région de l'Ouest : Helhal
- Région du Centre : Yazir

I.5.5.2- Récolte de la plante

La récolte du Romarin en fleurs est possible pendant presque toute l'année, mais on la pratique avec plus de profit de mai à juillet ou septembre en temps chaud et sec [62].

I.5.6- Composition chimique de Romarin

I.5.6.1- Chronologie de la recherche sur le romarin

L'usage traditionnel de romarin comme épice, ainsi que les propriétés antioxydant de leurs feuilles à, laisser plusieurs groupes de recherche à étudier la composition de la plante et les constituants responsables de cette activité.

La première approche pour l'utilisation des plantes aromatiques comme antioxydant est décrite par Chipault et al. en 1952 [63].

En 1955, Rac et Ostric ont utilisé l'extrait des feuilles de Romarin comme antioxydant naturel [64,65]. En 1966, Briscorn et al, ont isolé le Carnosol dans le Romarin et ils ont attribué l'activité antioxydante à ce principe actif [63].

Dans les années soixante et soixante-dix, la plus part des travaux dans cet axe sont effectués par des chercheurs japonais, Satio et al. en 1976[63].

Fin des années soixante-dix, Chang et al. proposent un système d'extraction des antioxydants naturels de Romarin et de Soja. Une revue complète de ce sujet est publiée en 1985 par Kramer [63].

Les propriétés antioxydants de romarin sont principalement, dues à la présence des diterpènes phénoliques [66], tel que l'acide Carnosique le Carnosol, le Rosmanol, etc. [67]. Ces substances sont inscrites dans la littérature.

Dans les années quatre-vingt-dix, les recherches sont orientés vers [67-70] :

- L'isolation de l'acide carnosique à partir du Romarin et la synthèse des autres diterpènes phénoliques
- L'étude des différentes activités biologiques de cette fraction (diterpènes phénoliques) (in système vivo ou vitro)

Cette composition offre à la plante romarin des propriétés antioxydantes remarquables. En effet, un antioxydant peut empêcher l'oxydation d'une autre substance en s'oxydant lui-même plus rapidement que celle-ci. Un tel effet résulte d'une structure de donneur d'atome d'hydrogène ou d'électrons souvent aromatiques cas de dérivés du phénol. Par conséquence, la présence de ces substances antioxydants est à l'origine de l'action de l'extrait de la plante romarin comme agent réducteur des ions métalliques de cobalt.

I.5.6.2- Huile essentielle

L'huile essentielle de Romarin est un liquide incolore ou jaunâtre dont l'odeur est fortement camphré, pénétrante de saveur très aromatique. Les sommités fleuries fournissent plus de 10 à 25 ml/kg [71], le type algérien renferme plus que [72] :

- 0.74% dans la plante sèche
- 0.1% dans les feuilles
- 1.4% dans les feuilles et rameux

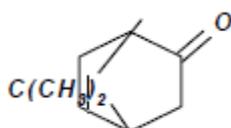
La teneur en huile essentielle dans le Romarin varie en fonction de l'origine Géo-climatique de la plante.

Plus de 50 composants mono-terpéniques rentrent dans la composition chimique d'huile essentielle de Romarin dont les constituants principaux sont (fig. I.6) [72-74]:

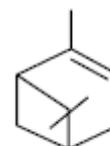
- | | | |
|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Camphre (15-25%) - α-Pinène (19.6%) - Bornéol libre et estérifié (10.0%) | | <ul style="list-style-type: none"> - 1.8 Cinéol (15-50%) - Limonène (3.6%) |
|--|--|--|

Un nombre de chercheurs s'intéressent à l'étude de la composition structurale d'huile essentielle de Romarin ainsi leur activité biologique (l'activité antimicrobienne et antioxydant), on cite [43, 45] :

- Rasmussen et al. en 1972 [63].
- CABO Torres et al en 1972[63]
- R.S Farag et al en 1989[75]
- Deans et al en 1998[74]



Camphre



α- Pinène

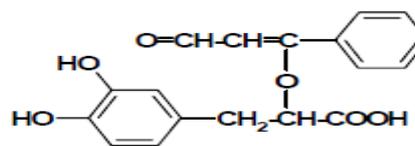
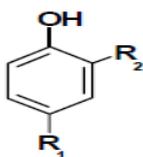
Figure I.7 : Les structures des mono-terpènes majoritaires dans l'huile essentielle de Romarin.

I.5.6.3- Composition phénolique

I.5.6.3.1- Les acides phénoliques

Les acides phénoliques présents dans le Romarin et à des teneurs importantes sont [70] :

- L'acides rosmari
- L'acide caféique
- L'acide Néochlorogénique
- L'acide vanillique



Acide Rosmarinique

	R ₁	R ₂
Acide vanillique	COOH	OCH ₃
L'acide caféique	CH=CH-COOH	OCH ₃

Figure I.8 : Structures des acides phénoliques dans le Romarin.

Parmi les auteurs signalant la présence des ces acides phénoliques dans le Rosmarinus Officinalis. *L* on cite [70, 76] :

- Benzeger et al en 1980 [63].
- Graza et Ruff en 1984
- Lamaisons J-L, Petit Jeanen 1991
- M-Culvier et al en 1996 [77]
- Scarpati et Orient en 1958

I.5.6. 3.2- Flavonoïdes

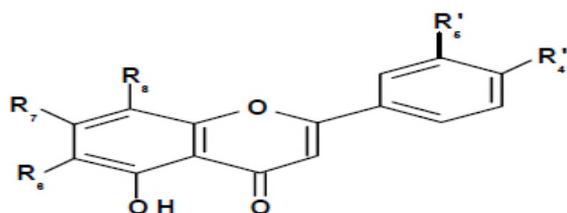
Plus de dix flavonoides sont isolés et identifiés dans le Romarin, La plus part d'entre eux sont des dérivés de flavone parmi eux on cite : le genkwanine, le 6-méthoxy genkwanine, etc. [70,76].

Flavones

- | | | |
|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Apigénine - Genkwanine - 6-méthoxy Lutéoline-méthyl éther - 4-, 5, 7,8 tétera-OH flavone | | <ul style="list-style-type: none"> - Lutéoline - 6-méthoxy Lutéoline -Genkwanine-4- métyl éther - 6-méthoxy Lutéoline |
|---|--|---|

Ces molécules sont identifiées et isolées par plusieurs auteurs [70,76], parmi eux :

- Briescont Domling en 1967
- Briescon et Michet en 1968
- Sendra et al en 1969
- Lallment Guillbert et Benzager-Beauquesne en 1970
- Briescon et al en 1973
- M-E.Cuveller en 1996 [77]



	<i>R</i> 6	<i>R</i> 7	<i>R</i> 8	<i>R</i> 4	<i>R</i> 5
<i>Apigénine</i>	H	OH	H	OH	H
<i>Genkwanine</i>	H	OCH ₃	H	OH	H
<i>6-méthoxy Genkwanine</i>	OCH ₃	OCH ₃	H	H	OH
<i>Genkwanine-4- métyl éther</i>	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OH
<i>Lutéoline</i>	H	OH	H	OH	OH
<i>6- méthoxy-Lutéoline –méthyl éther</i>	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OH
<i>6- méthoxy-Lutéoline</i>	OCH ₃	OH	H	OH	OH
<i>4-,5, 7, 8 tétera –OH-flavone</i>	H	OH	OH	OH	H
<i>6- méthoxyLutéoline 7-glucoside</i>	OH	O-Gu	H	OH	OH

Figure I.9 : Structures des flavones de Romarin.

I.5.6.3.3- Diterpènes

Actuellement, plus de douze diterpènes, sont isolés et identifiés dans le Romarin [39], ils sont responsables à l'activité antioxydant de la plante, à titre d'exemple : l'acide Carnosique, le carnosol, le 12-acide méthoxy carnosique, le Rosmanol, l'epirosmanol, etc. [67-70, 78-80].

L'acide carnosique est le constituant majoritaire dans cette fraction phénolique, Il a une teneur plus de 0,35% de feuilles sèches de la plante ainsi qu'un pouvoir antioxydant le plus puissant qu'aux autre diterpènes [67-69,80].

Plusieurs études montrent que les diterpènes lac toniques importants présents dans le Romarin sont des produits de processus de δ ou γ lactone de l'acide Carnosique [67, 68, 79,80].

On peut grouper les diterpènes du Romarin on trois classes selon deux critères :

- La disposition de système de lactonisation.
- Les substitutions des fonctions hydroxyles ou méthoxy aux différents cites actifs des molécules.

1^{ère} Classe

Les diterpènes formés de lactone entre C₆-C₂₀ et une fonction hydroxyle ou méthoxyle au carbones C₇ (fig. I.10)

- Rosmanol est identifié par Inatani et al. 1982.

- Epirosmanol est identifié par Inatani et Nakatani, 1984.
- Epirosmanol Ethyle éther est identifié par Inatani et al, 1983

L'élucidation structurale a été confirmée par plusieurs auteurs [70,76].

2^{ème} Classe

La structure de cette catégorie est constituée d'un système de lactonisation au niveau de la liaison C₇-C₂₀ et d'une fonction hydroxyle ou méthoxyle au carbone C₆ (fig. I.9).

- Carnosol et Epirosmanol sont identifiés par Inatni et al. en 1982
- Epirosmanol éthyle éther, est identifié par Inatni et al. en 1984

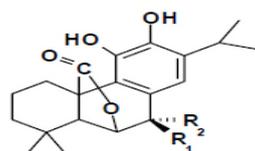
3^{ème} Classe

Trois constituants rentrent dans la composition de cette classe, à savoir (fig. I.9) :

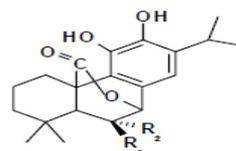
- Rosmordial est identifié et isolé par Nikatani et al en 1982
- 12-Acide méthoxy Carnosique est identifié et isolé par L.Stiven et al en 1996.
- Acide Carnosique.

L'isolation et l'étude des effets biologiques de l'acide Carnosique sont achevés par plusieurs auteurs, on cite :

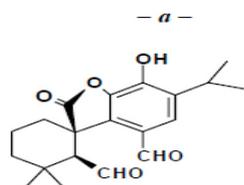
- Briescorn et al. en 1969
- Inatani et al. en 1982
- K.Schawrz et W.renes en 1992
- Paris et al. en 1993



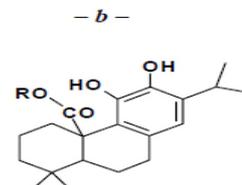
	R ₁	R ₂
<i>Rosmanol</i>	H	OH
<i>Epirosmanol</i>	OH	H
<i>Epirosmanol-éthyl éther</i>	OCH ₃	H



	R ₁	R ₂
<i>Carnosol</i>	H	H
<i>Epiisorosmanol</i>	OH	H
<i>Epiisorosmanol-éthyl éther</i>	OCH ₃	H



Rosmordiale



Rosmanol R = H
Epirosmanol R = OH

- c -

Figure I.10 : Structures des différents diterpènes phénoliques du Romarin.

I.5.7.- Domain d'utilisation de la plante

I.5.7.1- Industrie agro-alimentaire

Les extraits végétaux de Romarin présentent un pouvoir antioxydant important et peuvent être appliqués à la conservation des aliments et des huiles lipidiques [81,82], ces propriétés sont dues aux acides polyphénolique (rosmarinique, caféique) [82,83].

I.5.7.2- Alimentation

L'épice et l'huile sont largement utilisées en alimentation, l'épice est utilisée dans les boissons alcoolisées, les aliments cuits, viande et produits de viande, condiment et assaisonnement, les aliments industriels, casse-croûte, sauces et autres, avec le niveau maximum utilisé est d'environ 0,41% (4,098 ppm) dans les aliments cuits. L'huile est utilisée dans les boissons alcoolisées et non, les desserts glacés, confiseries, aliments cuits, gélatinés et pudding, viande et produits de viande, condiment et assaisonnement, entre autres, avec le niveau maximum utilisé est d'environ 0,003% (26,2 ppm) [83].

I.5.7.3- Alimentation diététique, Tisanes herbales

Des infusions, des poudres, extrait sec ou autres préparations galéniques pour usage interne et externe, principalement contre les douleurs d'estomac [81,84].

I.5.7.4- Industrie cosmétique et parfumerie

Au 19^{ème} siècle l'essence de Romarin servait à la préparation de la très célèbre eau de Cologne de la reine de Hongrie. Aujourd'hui elle rentre dans la composition, de savonnerie, détergents, crèmes et la plupart des eaux de Cologne ; le taux d'utilisation maximum est rapporté à 1% dans la dernière catégorie [81].

I.5.7.5- La thérapie

- Le romarin était déjà cité en médecine arabe classique (Leclerc 1877) pour ses propriétés hépatoprotectrice, diurétique et emménagogue qui sont dues à la présence des flavonoïdes à savoir des glucosides de la luteoline, de l'apigénone, et peut être de méthyle-4-genkwanine en synergie avec les acides phénoliques [83,84].
- Les feuilles de Romarin sont utilisées dans la phytothérapie européenne pour brûlures d'estomac et thérapie d'appui, des maladies rhumatismales ; en usage externe pour les problèmes de circulation ; en bains ; l'herbe est utilisée comme stimulant externe pour

l'accroissement sanguin fourni à la peau [81], c'est aussi un bon excitant de cuir chevelu [83].

- On sait de longue temps que le Romarin est cholagogue et cholérétique, ces effets semblent en relation avec la présence de nombreux acides phénoliques signalés dans beaucoup de labiées (Lit- Vinenko, voir bugle, marrube), et qui sont ici les acides : caféique, chlorogénique, néochlorogénique, rosmarinique, ce dernier, de saveur astringente, consistant en un depside caféique et dihydrocaféique [81, 84,85].
- Les Diterpens phénoliques présentant dans le romarin tel que l'acide carnosique et le carnosol ont des effets d'inhibitions contre des virus de HIV-1[86] et certains cancers et d'autres entrants dans cette fraction ont un effet carcinologique [81,85,87].

I.5.8- Techniques d'extraction

La plante préalablement identifiée, récoltée, séchée et broyée selon sa nature et le but recherché, plusieurs modes d'extraction sont employés.

I.5.8.1- Hydro distillation (clevenger)

L'hydro distillation consiste à porter à ébullition un mélange d'une partie de la plante et de l'eau. Sous l'action de la chaleur, les cellules éclatent et libèrent des composés organiques odorants et volatils. La vapeur d'eau formée entraîne les composés organiques à l'état gazeux vers le réfrigérant.

La condensation de ce mélange gazeux, provoque sa séparation en deux phases liquides :

- Une phase liquide huileuse et très odorante, appelée huile essentielle, contenant la majorité des composés odorants.
- Une phase aqueuse, odorante, appelée eau aromatique, qui n'en contient que très peu.

I.5.8.2- Entraînement à la vapeur d'eau (Alambic)

L'entraînement à la vapeur d'eau (figure I.11) est une méthode officielle pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydro distillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter [88]. La vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ».

Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique " l'huile essentielle". L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [89].

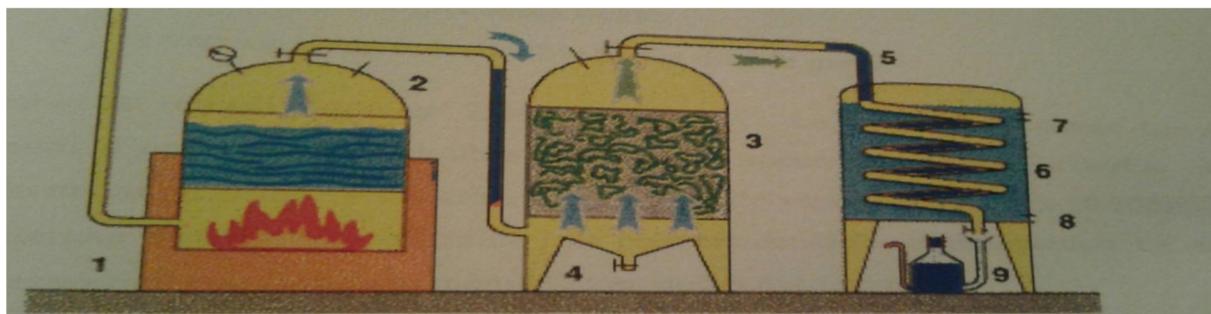


Figure I.11 : Dispositif de distillation par entraînement à la vapeur d'eau.

1 : Foyer – 2 : chaudière – 3 : Vase à fleurs – 4 : Vidange de condensation – 5 : Col de cygne – 6 : Réfrigérant serpentin – 7 : Sortie d'eau chaude – 8 : Arrivée d'eau froide – 9 : Essencier servant à la décantation de l'essence et de l'hydrolat.

I.5.8.3- Extraction par solvant

Ce procédé permet d'extraire les métabolites secondaires non volatiles de la plante (les extraits bruts). Elle permet de récupérer des familles chimiques variées telle que les alcaloïdes, les flavonoïdes et les tannins. Selon la polarité du solvant utilisé, on aura les composés apolaires, peu polaires, moyennement polaires ou polaires.

Le choix du solvant obéit à trois critères :

- Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- Il doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.
- Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant.

I.5.8.4. Méthodes d'extraction par solvant

a) Soxhlet

C'est une méthode classique pour l'extraction solide-liquide. L'échantillon entre rapidement en contact avec une portion de solvant pur, ce qui aide à déplacer l'équilibre de transfert vers le solvant. De plus, elle ne nécessite pas de filtration après extraction et peut être utilisée quel que soit la matrice végétale. Ses inconvénients les plus significatifs sont la durée

importante d'extraction et la grande quantité de solvant consommée (devant être ultérieurement évaporé), et aussi l'extraction à chaud peut dégrader certaines substances chimiques, ce qui limite sa rentabilité économique et la rend peu écologique.

b) Macération à froid

Elle est utilisée pour les drogues dont les PA peuvent s'altérer à chaud et qui sont solubles à froid ou pour éviter la dissolution de pectines à chaud. On utilise des drogues à gommés ou mucilages (racine, bois, écorces...), On verse l'eau à température ambiante sur la plante, on laisse en contact 30 min à 4 heures (parfois jusqu'à 12 heures), on filtre et on obtient un macéré.

c) Ultrasons

Méthode simple, efficace et peu coûteuse, elle offre une augmentation du rendement d'extraction. Elle permet de travailler à des températures relativement basses et d'éviter la thermodestruction des composés. L'extraction par ultrasons permet d'utiliser une large gamme de solvant afin d'obtenir différents composés naturels. Cependant, l'effet de l'extraction par ultrasons sur le rendement et la cinétique d'extraction est lié à la nature de la matrice végétale. La présence d'une phase dispersée mène à l'atténuation des ondes ultrasonores et les zones actives dans l'extracteur restent à proximité de l'émetteur d'ultrasons. Cette méthode ne permet pas de renouveler le solvant pendant le processus. L'étape limitant est la filtration et le rinçage après l'extraction.

I.5.8.4- Extraction à reflux

Cette méthode consiste à mettre la poudre des plantes dans de l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition. Ce dernier empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation (figure I.12). Dans le vase à réaction (souvent un ballon), du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois, les gaz refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissant par retomber dans le vase à réaction [90]. C'est donc cette méthode qui est appliquée, dans ce présent travail, pour l'obtention de l'extrait brute de la plante romarin.

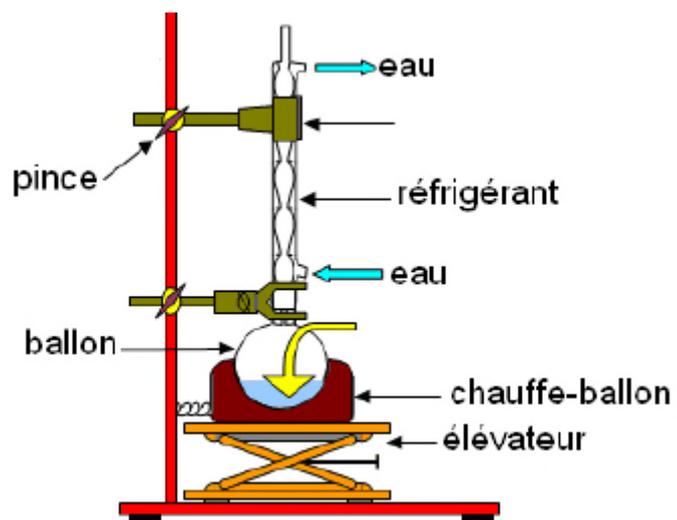


Figure I.12: Montage de chauffage à reflux simple.

Références bibliographiques

- [1] T. Guinochet, *Phytosociologie*, Ed. Masson, France(1973).
- [2] B. Jeun. *Pharmacognosie, phytochimie-plante médicinale*.1999. 3^{ème} édition
- [3] RP. Paris, H. moyses. *Matières médicales. Tome II* , 2^{ème} édition Masson. (1971) 277
- [4] M. Ozcan, *Grasas y Aceites*, 50(50) (1999)355.
- [5] F. Piozzi, *J. Phytochemistry*, 3(1994)125.
- [6] Deans et al, *J. Essent. Oil Res*, 10(1998) 618.
- [7] Paris et al, *effect of Carnosolic Acid Products*, 56(8) (1993) 1426.
- [8] K. Schwarz and W. Ternes, *Z. Lebensuntersuchung u. Ernährungsforschung*, 195 (1992) 99.
- [9] S. Devaramani, P. Malingappa, *Electrochim. Acta*, 85 (2012) 579.
- [10] H. Helia, I. Eskandarib, N. Sattarahmady, A.A. Moosavi-Movahedi, *Electrochim. Acta.*, 77 (2012) 301.
- [11] L. Lagune rivera. «Étude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffe par induction thermomagnétique directe».France (2006).
- [12] V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, *Surf Sci*. 526(2003)535.
- [13] R. Busani, M. Folker, O. Chesnovsky, *Phys. Rev. Lett.*, 81(1998)3836.
- [14] M. Tahar, « développement de matériaux d'électrodes composites par incorporation de particules métalliques dans des films de polymères complexants, application en électrocatalyse », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Setif -1, (2013).
- [15] H. Bönnehan, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001)2455,
- [16] Z. He, J. Chel, T. liu, H. Tang, W. Deng, Y. Kuang; *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 396.
- [17] V. Sanz. Carralero, M.L. Mena, A. Gonzalez-Cortes, P. Yanez-Sedeno, J. M. Pingarron, *Anal. Chim. Acta*. 528 (2005) 1.
- [18] M. Faraday, *Philos Trans. R. Soc. London*, 147(1857)181.
- [19] T. H. Graham" *Philos Trans. R. Soc. London*, 151(1861)196.
- [20] 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).
- [21] M. Tchangna, *Nature*, (2008) 42.
- [22] M. Meena Kumari, J. Jacob, D. Philip. *Spectrochim. Acta A*, 137 (2015) 185.
- [23] 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).
- [24] 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.

Références bibliographiques

- [25] H. Helia, I. Eskandarib, N. Sattarahmady, A.A. Moosavi-Movahedi, *Electrochim. Acta* 77 (2012) 301.
- [26] Bo Zhao, Yan Li, Huiling Tong, Yuqun Zhuo, Long Zhang, Jian Shi, Changhe Chen, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 868
- [27] R. M. C, M. Zhao, L. Sun, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 181.
- [28] Y. Niu, L. K. Yeung, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 23 (2001) 6840.
- [29] H. Bönemann, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1200.
- [30] J. U. Köhler, J. S. Bradley, *Catal. Lett.* 45 (1997) 203.
- [31] W. R. HEINEMAN and P. T. KISSINGER, *AMY. Chem.* 52(1980) 138.
- [32] M. Genies and A. Sxanos, *Extended Abstracts I.S.E., Lyon*, (1982)10.
- [33] B.Khaniche, « Elaboration et caractérisation d'une électrode modifiée (Silicium/poly (pyrrole fonctionnalisé)-cuivre) », Mémoire de magister, Université de Msila (2009).
- [34] B. Benobeidallah, K. Marejd, « Préparation d'électrodes à base de polypyrrole (PPy), modifié et non modifié par des particules d'or, et de poly (acide p-aminobenzène sulfonique) (PABS). Application dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène dissous », Mémoire d'ingénieur d'état, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, (2011).
- [35] Q.Mathieu, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leurs comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique du lithium », Thèse de doctorat, Université de BORDEAUX1 (2006).
- [36] K. M.Mangold, F. Meik, K. Juttner, *Synth.Met.*144 (2004) 227.
- [37] J. Chen, C. O. Too, G. G. Wallace, G. F. Swiegers, B.W. Skelton, A. H. White, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4227.
- [38] 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).
- [39] 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).
- [40] 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).

Références bibliographiques

- [41] 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).
- [42] 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).
- [43] R.N.Adams, *Anal. Chim*, 30 (1958) 1576.
- [44] 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).
- [45] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge. Oxford UK. 44 (1999) 204.
- [46] M. Brissaud; *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration* ; Ed Presses Polytechniques Romandes (2007) 51.
- [47] N. J-Renault, C. Martelet, P. Clechet ; *Capteurs chimiques et biochimiques, Techniques de L'ingénieur* ; R 420 (1994) 360.
- [48] J. J. Berzelius, in *Ann. Chim.*, 61(1836) 146.
- [49] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115(1989)309.
- [50] H. Karimi-Maleh, & A. A. Ensafi, H, Beitollahi,V, Nasiri, M. A. Khalilzadeh & P. Biparva, *Ionics* (2012) 654.
- [51] T. Khajvand, R. Ojani and J.B. Raoof, *Anal. Bioanal. Chem*, 6 (4) (2014)514.
- [52] J.H. Velezi, J.P. Muenal, M.J. Aguirre, G. Ramirez, F. Herrera, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 3177.
- [53] T.R.L.Tony Dadamos, M.F.S. Teixeira, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4558.
- [54] R. Carballo, V. Campo Dall'Orto, A. Lo Balbo, I. Rezzano, *Sensors and Actuators* 88 (2003)161.
- [55] J.H. Velezi, J.P. Muenai, M.J. Aguirre, G. Ramirez, F. Herrera, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 3177.
- [56] H. Heli, I. Eskandari, N.Sattarhmady, A.A. Moosavi-Movahedi, *Electrochim. Acta* 77 (2012) 301.
- [57] A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano. Lett.* 3 (2003) 1203 .
- [58] N. Jayachandra Reddy, D. NagoorVali, M. Rani, S. Sudha Rani, *Mat.Sci.Engin.C* .34(2014)122.
- [59] D. Philip, *Spectroc. Acta A* .20 (2009) 653.

Références bibliographiques

- [60] S. Yallappa, J. Manjanna, M.A. Sindhe, N.D. Satyanarayan, S.N. Pramod, K. Nagaraja, *Spectroc. Acta A.* 110 (2013) 108.
- [61] F. Babak Sadeghi, Gholamhoseinpoor *Spectroc. Acta A.* 134 (2015) 310.
- [62] Z. Chahinaz, «Etude des Antioxydants dans le Rosmarinus Officinalis. Labiatea », Mémoire de Magister, Université de Ouargla, (2004).
- [63] L. Lagune rivera. «Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe».France (2006).
- [64] Oukaci, Ch et Belhadj, « Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur un alliage Cu-Ni électro déposé sur du carbone graphite en présence de l'extrait d'ortie «urtica dioica L.» », F(2014),
- [65] Deans et al, *J. Essent. Oil Res.* 10(1998)618.
- [66] K. Schwarz and W. Ternes, *Z, Lebenson unter frsch*, 195(1992)99.
- [67] Paris et al, 56 (8) (1993)1426.
- [68] N.Naktani and R.Inatani, *Agric Biol Chem.*, 48(8) (1984) 2081.
- [69] M.-Culvier et al, *JAOCS*, 73 (5) (1996).
- [70] J. Brineton. *Pharmacognosie, phytpcimie-plante medicinal.* 1992,2^{ème}édition
- [71] Boukhalfa, « Apport des couplages CPG/MS et CPG/IR dans l'Analyse des Mélanges Naturels Complexes, exemple l'Huile Essentiel de Romarin », Thèse de doctorat, USTHB, (1995).
- [72] Y. L. Albert, S. Foster, *Encyclopedia of Common Naturel Ingradient Used In Foods, Drugs, And Cosmetics*, 2^{ème}édition, , Awrley-interscience publication, (1996) 445.
- [73] Deans et al, *J. Essent. Oil Res.* 10(1998)618.
- [74] Deans et al, *J.Essent.Oil Res.* 10(1998)618.
- [75] RS. Farag et al, *JAOCS*, 66 (6) (1989) ,792.
- [76] F. Piozzi, *J. Phytochemistry*, 3(1994)125.
- [77] M-Culvier et al, *JAOCS*, 73 (5) (1996).
- [78] Hiroygki. Haraguchi et al, , *Planta Med.* 61(1995)333.
- [79] Q Chen et al, *JAOCS*, 69 (10) (1992)999.
- [80] S.L.Richheimer et al, *JAOCS*, 73 (4) (1996)507.
- [81] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am . Chem. Soc.* 116 (1994) 7401.
- [82] M. T. Reetz, S. A . Quaiser, *A . Chem . Int. Ed .* 34 (1995) 2240 .
- [83] C.C Berry , S. Charles , S. Wells, M.J. Dalby and AS.G. Curtis, *International Journal of Pharmaceutics.* 269 (2004) 225.

Références bibliographiques

- [84] C.C Berry, S. Wells, S. Charles, G. Aitchison, G. and A.S.C. Curtis, *Biomaterials*.24 (2003)4557.
- [85] J.R. Gur r, A.S.S. Wang , C. H , Chen and K.Y. Jan. *Toxicology*. 213 (2005) 66.
- [86] S.R. Kanel, J.M. Greneche and H. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 40(2006)2050.
- [87] S. Yean, L. Cong, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V. L. Colvin and M.B Tomson, *J. Matter. Res.*20 (2005)3264.
- [88] G. Waychunas , J. Banfield and A. Navrosky, *Washington, DC*. 44 (2001)349.
- [89] G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Edition: 4, Publié par Dunod, (1993)816.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

Ce chapitre est consacré à présenter les conditions et méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans 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 cobalt en utilisant comme agent réducteur l'extrait 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, est lavée, est 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 est très fine.



Figure II.1 : Etapes de préparation de la plante de romarin.

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 une fiole qui est placée dans un chauffe ballon et l'ensemble est porté à l'ébullition pendant une heure. Sachant que ce système de chauffage contient :
 1. Un réfrigérant à eau où se fait la condensation des vapeurs qui s'échappent du ballon.
 2. Ballon et Chauffe ballon.
- L'échantillon est laissé macérer durant une nuit.



Figure II.2 : Montage de chauffage à reflux dans l'eau.

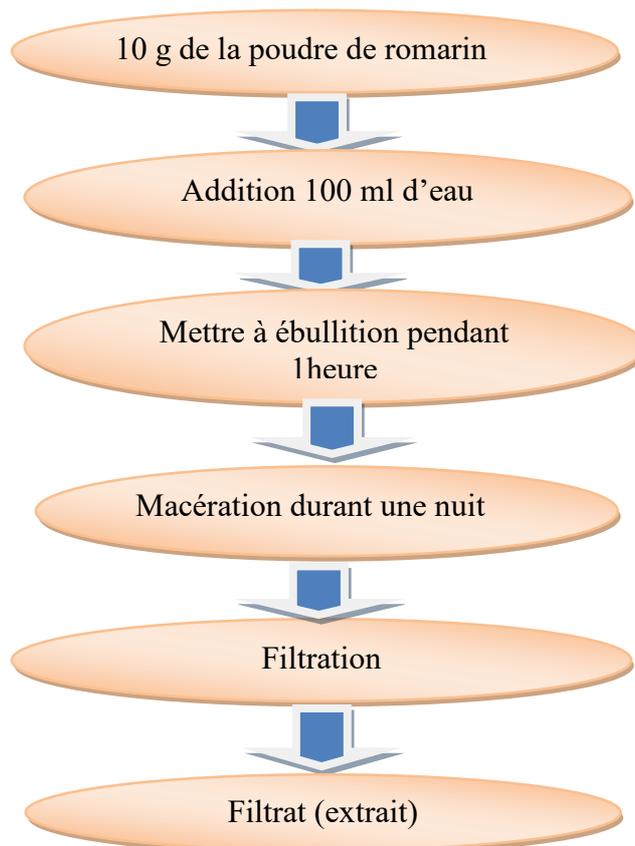


Figure II.3 : Protocole de préparation de l'extrait de plante romarin.

II.1.3- Séparation de l'extrait

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

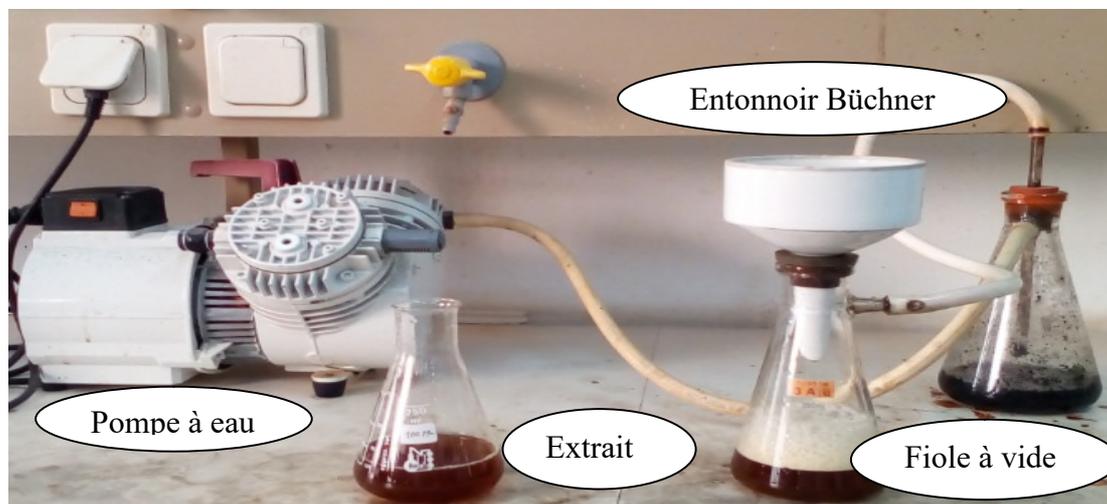


Figure II.4 : Montage de filtration sous vide.

II.1.4- Synthèse des nanoparticules de cobalt

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

En effet, il a été reporté que les biomolécules présentes dans les extraits peuvent être utilisées pour réduire les ions métalliques aux nanoparticules à partir de l'utilisation de plusieurs méthodes. Le réducteur utilisé ici est l'extrait de la plante de romarin obtenu à reflux dans l'eau. En ce qui concerne le sel métallique utilisé est le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PROLABO, 98%).

La quantité de l'extrait de romarin et la concentration de la solution du sel métallique ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été également évalués pour optimiser la voie de synthèse produisant les nanoparticules métalliques de cobalt :

- La concentration en sel métallique dans la phase aqueuse est de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant, pour des concentrations inférieures à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, le métal ne se forme pas.
- Le volume de l'extrait de la plante de romarin est fixé à 20 ml car à des volumes inférieurs, le rendement en particules métalliques est très faible.

La synthèse de nanoparticules (NPs) de cobalt a été effectuée suivant ce protocole expérimental :

- Une solution aqueuse de 10 ml dans un bécher contenant les ions métalliques de cobalt est mise sous agitation magnétique.
- 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 cobalt (NPs Co).

L'agitation est maintenue pendant 4 heures de façon est-ce que le rendement en nanoparticules soit maximal.

- Après 4 heures d'agitation, les NPs de Co sont séparées du mélange réactionnel par centrifugation pendant 20min.
- Ces NPs de Co sont lavées à l'eau distillée, puis séchées dans l'étuve à la température de 70 °C pendant 24 heures afin d'obtenir une poudre métallique.



Figure II.5 : Différentes étapes de la préparation des poudres de Co, de la centrifugation à l'étuvage.

- 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. Ce procédé a pour but d'obtenir des oxydes métalliques.
- Ces NPs métalliques calcinées ou non calcinées, ainsi formées, sont utilisées directement, en modifiant l'électrode à pâte de carbone graphite, pour les applications électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation des sulfites en milieu phosphate tamponné.

II.1.5- Préparation de l'électrode à pâte de carbone graphite modifié par les NPs de Co métalliques CG/Co

Pour la préparation de l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée et non modifiée par les catalyseurs, les produits utilisés sont :

- Graphit fein gepulvert (Graphite en poudre fine) de qualité MERCK.
- Paraffine (Paraplast plus) 56-57 °C de qualité SIGMA.
- Catalyseurs de Co calcinés et non calcinés.

Afin d'avoir une électrode à pâte de carbone modifiée par des catalyseurs préparés antérieurement, on mélange manuellement des quantités appropriées de CG, de la paraffine et des catalyseurs calcinés ou non calcinés (Co) (tableau II.1), dans un mortier à l'aide d'un pilon pendant 20 min pour homogénéiser la pâte désirée. Par la suite la pâte résultante est encastrée dans l'une des extrémités d'un tube en téflon de section cylindrique $S=0,251 \text{ cm}^2$. Pour assurer le passage d'un courant électrique, un fil de cuivre est relié à la pâte d'une des extrémités du tube. L'électrode préparée est séchée dans un dessiccateur pendant 24 heures (figure II.6).

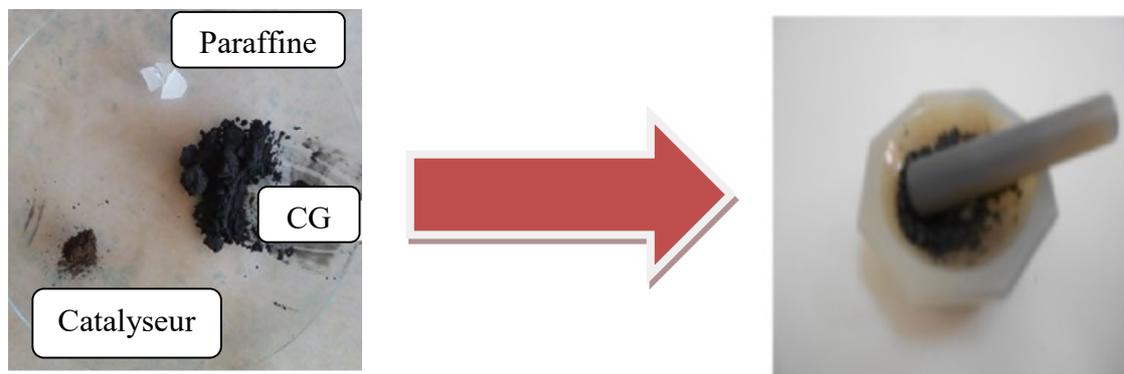


Figure II.6 : Préparation de l'électrode à pâte de carbone.

Tableau II.1: Pourcentage du CG, paraffine et catalyseurs utilisés lors de la préparation des électrodes à pâte CG/Catalyseur

% Carbone Graphite	% Paraffine	% Catalyseur
82	20	0
78	20	2
76	20	4
74	20	6
72	20	8
70	20	10
65	20	15

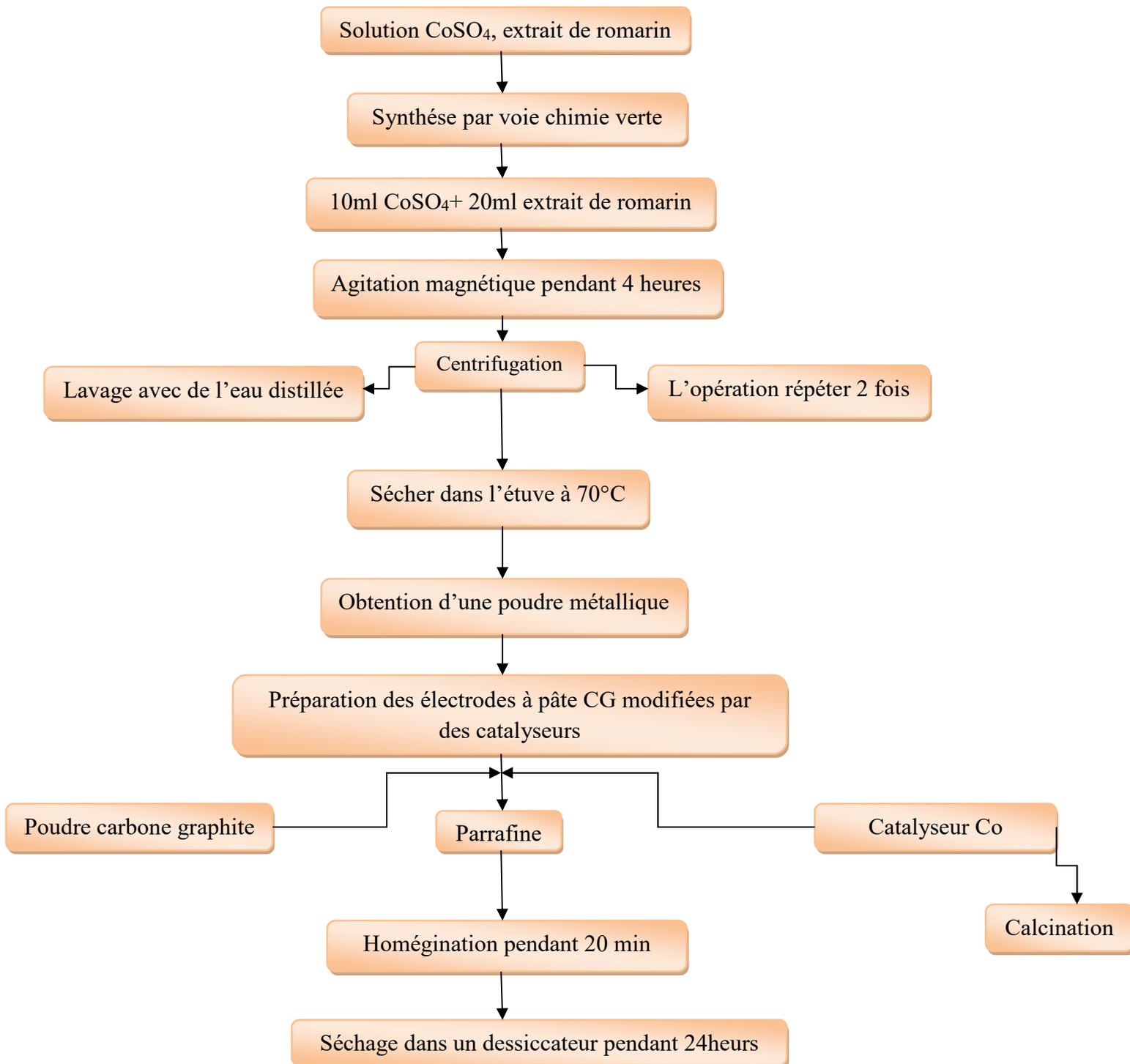


Figure II.7 : Protocole de préparation des électrodes à pâte de CG modifiées.

II.1.6- Cellule électrochimique

Les études expérimentales de l'électrode de carbone graphite modifiée vis-à-vis de l'oxydation des sulfites ont été faites dans un cristalliseur de 70ml, à une température ambiante dans un milieu aéré, qui comporte trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode décrites sur la (figure II-8).

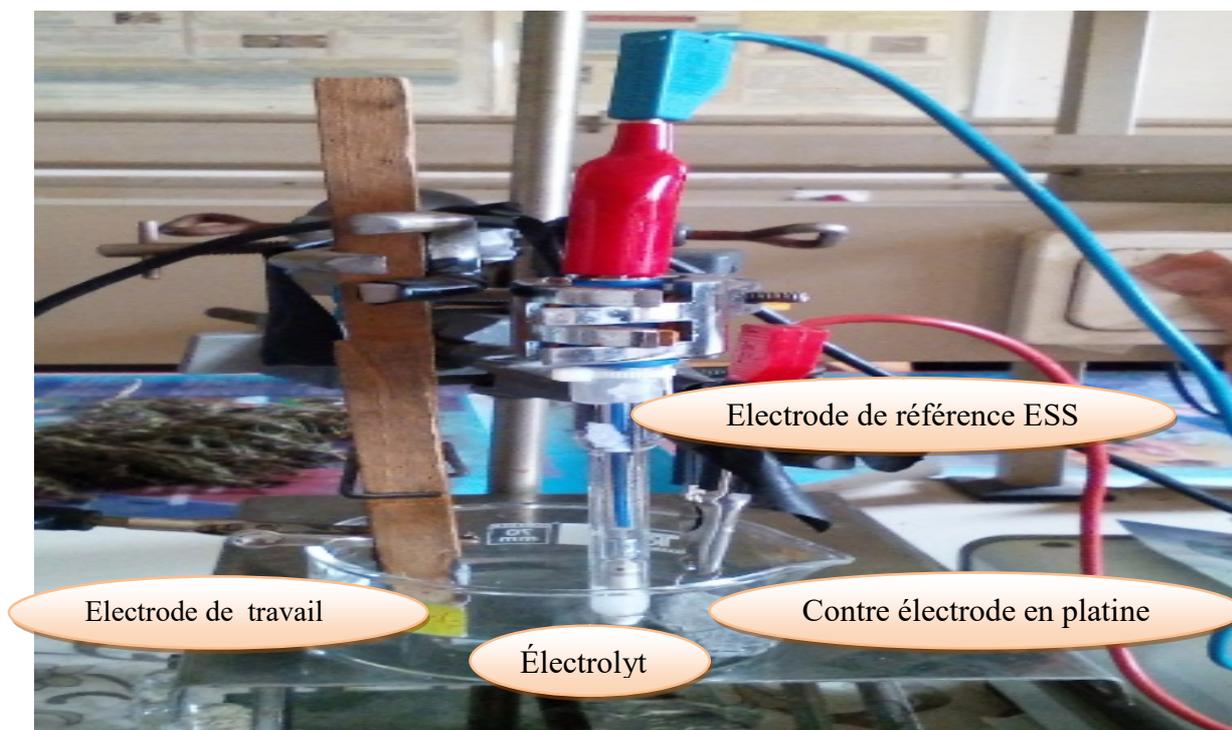


Figure II-8 : Cellule électrochimique réalisée.

a) Electrode de travail (ET)

Nous avons utilisé comme électrode de travail une pâte de carbone graphite modifiée compactée dans un embout en Téflon de section cylindrique de $0,251\text{cm}^2$.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif plus fin jusqu'à l'obtention d'une surface lisse, brillante. Elles sont ensuite rincées à l'eau distillée et essuyé avec du papier absorbant (figure II-9).



Figure II.9 : Electrode de travail utilisée.

b) Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée pour l'étude électrochimique est une électrode au sulfate de mercure (ESS) saturée au sulfate de potassium (K_2SO_4). 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 : $E_0 = 0,656 \text{ V /ENH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure II-10).

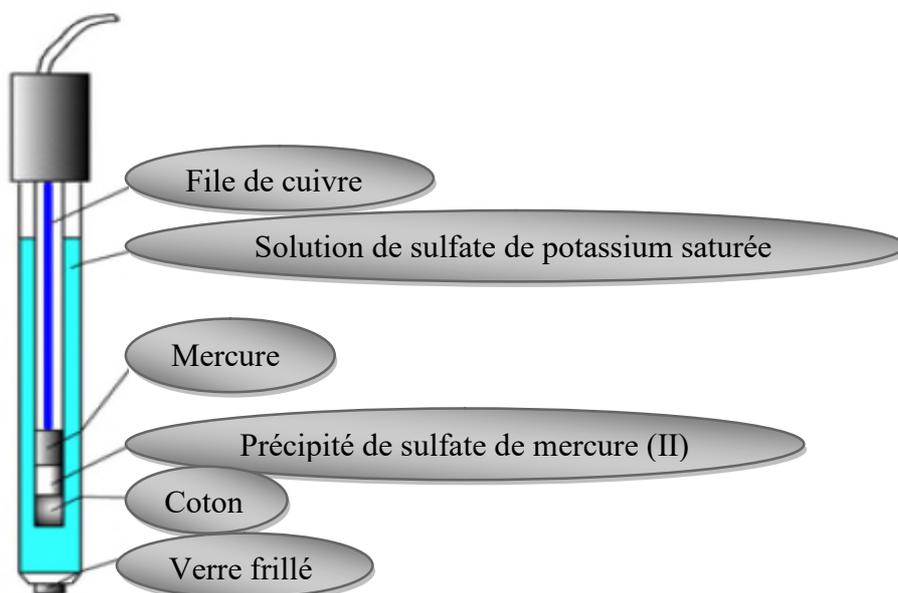


Figure II.10 : Electrode de référence utilisée ESS.

c) La contre électrode (CE)

La contre électrode utilisée est une grille de platine permettant le passage du courant vers le circuit extérieur.

II.1.7- Milieu de détection

Les électrodes à pâte de CG modifiées par des NPs de Co calcinées et non calcinées, à différentes teneurs, sont testées dans une solution tampon phosphate à différents pH (6, 7 et 8) contenant différentes concentrations en sulfite de sodium (Na_2SO_3 , Fluka, 98%) (0 mM, 4 mM, 6mM, 10 mM, 12 mM, 14 mM, 16mM, 18mM, 20mM).

La solution tampon phosphate, à différents pH, est préparée en prélevant différents volumes à partir de deux solutions 1M en KH_2PO_4 (BIOCHEM, 98%) et K_2HPO_4 (BIOCHEM, 99%) (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Volumes des solutions KH_2PO_4 et K_2HPO_4 à différent pH.

pH	Volume de KH_2PO_4 (ml)	Volume de K_2HPO_4 (ml)
6	86.8	13.2
7	38.5	61.5
8	6	94

Les solutions tampons phosphate (0,1 M) sont obtenues après dilution avec de l'eau distillée. Le pH est calculé selon l'équation de Henderson-Hasselbatch :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right).$$

Les tests d'oxydation des sulfites sont réalisés dans une solution de sulfites de sodium (Na_2SO_3) de qualité FLUKA CHEMIKA (98%) $M=126,04$ g/mol en ajustant son pH avec le tampon phosphate 0.1 M, pH=6, 7 ou 8.

II-2 Dispositifs électrochimiques utilisés

Pour les mesures électrochimiques, deux montages ont été utilisés :

-Le premier comporte un Voltalab de type PGZ 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-11). 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.

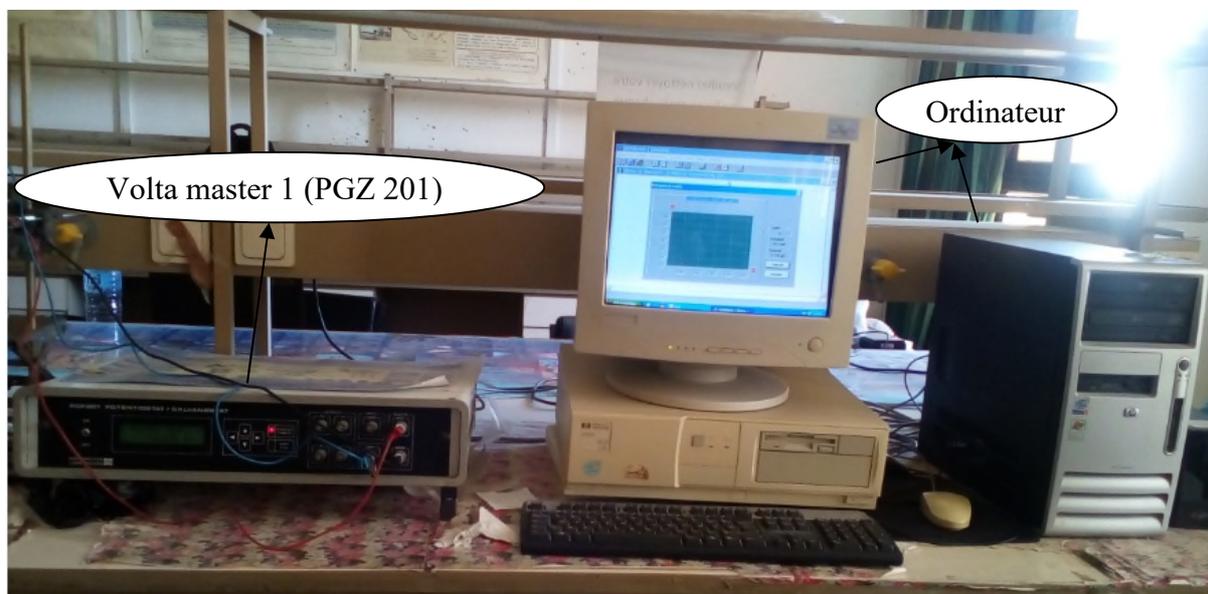


Figure II-11 : Représentation de l'appareillage électronique Volta Master (VM1) utilisé.

-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-12). Les expériences de la détection des ions sulfites à des vitesses de balayage supérieures à 10 mV/s ont été réalisées sur cet appareil.



Figure II-12: Représentation de l'appareillage électronique AUTOLAB utilisé.

II.3- Méthodes expérimentales d'étude

II.3.1- Méthodes électrochimique

II.3.1.1- Voltammétrie

Le principe général de la voltammétrie est l'obtention d'une réponse du système étudié à la sollicitation responsable de la production de réactions électrochimiques en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel) [1]. Pour une même réaction, la forme de la réponse voltamétrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution, régime déterminé par les modalités instrumentales employées [1].

II.3.1.2- Voltammétrie cyclique

C'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 [2].

Le balayage retour apporte des informations quant à la réversibilité de la réaction électrochimique par la position et l'intensité des courants faradique enregistrés. L'analyse et l'interprétation des courbes intensités/potentiels ont fait l'objet de nombreux travaux et d'ouvrages de synthèse [3].

En voltammétrie, l'évolution de la tension a pour expression [4] :

$$E = E_0 \pm V_b \cdot t \quad (\text{II.1})$$

E : potentiel de l'électrode indicatrice (volte).

E_0 : potentiel initial appliqué à l'électrode.

V_b : vitesse de balayage $V_b = (dE/dt)$ (v/s)

t : temps (second).

Le signe (+) dans l'équation (II.1) à un balayage vers les tensions positifs, le signe (-) à un balayage vers les tensions négative. L'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie, représentée en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom voltammogrammes. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogrammes sont présentées sur la figure II.13.

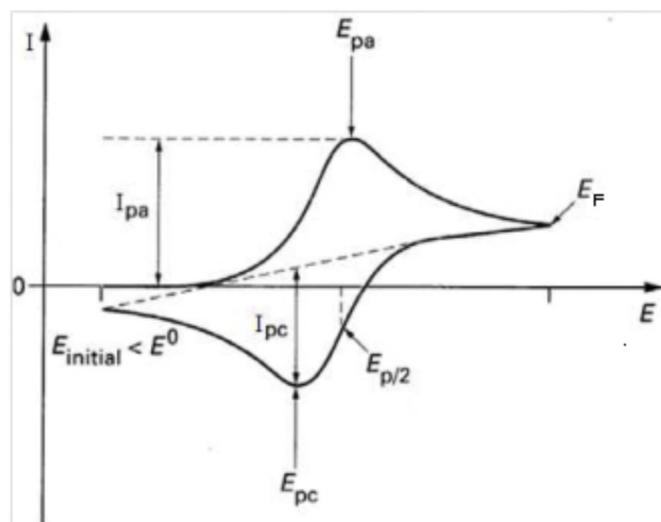


Figure II.13 : Aspect général d'un Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f .

II.3.1.3- Chronoampérométrie

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

II.3.2- Méthodes d'analyses

III.3.2.1- UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie qui s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine : de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 800 nm). Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Chacune des transitions, nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère [5].

Le spectre d'absorption permet à la fois l'identification (analyse qualitative), et l'estimation d'un composé (analyse quantitative) [5].

La loi de Beer-Lambert donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = \epsilon.L C \quad (\text{II.2})$$

Avec:

A: Absorbance.

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I: Intensité de la lumière transmise.

ϵ : Coefficient d'absorption molaire en $\text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

L: largeur de la cuve en cm.

C: Concentration molaire en mol.L^{-1} .

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque Spectro Scan 50, Split Beam (version 3.3) (figure II.14).

Cette technique est utilisée pour suivre l'évolution de la réaction de formation des NPs métalliques pendant leur synthèse.



Figure II.14 : Spectrophotomètre UV-visible.

II.3.2.2- 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 réfléchi ou transmise [6].

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 cm^{-1} , correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Les catalyseurs non calcinés et calcinés de cobalt sont préparés sous forme de pastille.

Pour cela, 1,4 mg de la poudre métallique de Cobalt 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 80 bar 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.



Figure II.15 : Spectromètre à Transformé de Fourier de marque Shimadzu, modèle IR Affinity-1.

II.3.2.3- Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de cette méthode consiste à placer l'échantillon dans un faisceau de rayon X monochromatique, qui devient source de rayonnements diffractés. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. La Diffraction des Rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Wulff-Bragg.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.3})$$

Où n est l'ordre de réflexion, λ longueur d'onde, θ l'angle d'incidence et d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires, caractéristique du matériau.

Plusieurs méthodes sont exploitées pour déterminer la taille des cristallites. Parmi ces méthodes, nous citons la plus répandue, celle de Scherrer (II.4) permettant le calcul de la taille à partir de la largeur à mi-hauteur.

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.4})$$

Où :

D : taille moyenne des cristallites.

k : facteur de forme (≈ 0.9 lorsque la largeur est prise à la mi-hauteur).

λ : longueur d'onde du rayonnement, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ (dans notre cas).

β : largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareil.

θ : angle de Bragg.

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre de type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical θ - θ ". Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatèrSlit) et une plateforme Spinner. La tension utilisée est de 45 kV et le courant est de 30 mA. Les diffractogrammes des poudres non calcinés Co et calcinés CoO sont enregistrés grâce à un programme qui donne un spectre $I = f(2\theta)$.



Figure II-16 : Appareil DRX utilisé.

Références Bibliographiques

- [1] X.Peng ,J.Wickham ,A.P.Alivisatos,JAm.Chem.Soc .120(1998)534.
- [2] 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).
- [3] A. Demortiere, C. Petit, C. Langmuir. 23(2007)16.
- [4] D. Oukil, « Préparation d'un capteur électrochimique a base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPy/Fe (CN)₆³⁻ : Application a la détection de l'acide ascorbique et del'acide urique », Thèse doctorat, Université A. Mira – Bejaia (2007).
- [4] O. Fellahi, « Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : Caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B », Thèse doctorat, Université de Sétif (2014).
- [6] W. Djeghboub, « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation », Mémoire de magistère, Université Mentouri Constantine, (2010).

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

*Ce chapitre a pour but d'étudier, dans un premier temps, la synthèse chimique des nanoparticules de Co en présence de l'extrait de la plante de romarin comme agent réducteur et leur caractérisation par différentes techniques d'analyse (IR, UV-visible et DRX). L'extrait vert de la plante de romarin, du nom scientifique «*rosmarinus officinalis*», est obtenu par la méthode à reflux dans l'eau. Nous avons choisi cette méthode pour son impact vis-à-vis de l'environnement.*

Dans un deuxième temps, ces nanoparticules sont utilisées, après leur calcination, pour modifier l'électrode à pâte de carbone graphite et son application comme capteur électrochimique dans la réaction d'oxydation des sulfites. Pour ce faire, nous avons conjointement mis en œuvre des méthodes électrochimiques et des techniques d'analyse.

III.1- Caractérisation des nanoparticules (NPs) métalliques de cobalt

Les nanoparticules sont généralement caractérisées par leur taille, la forme et la zone de surface [1]. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude sont :

- La spectrophotométrie UV-visible pour suivre la cinétique de formation des NPs de Co, pendant leur synthèse, en présence de l'extrait de la plante de romarin selon la méthode décrite au chapitre II,
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour analyser les poudres des NPs de Co non calcinées et calcinées,
- La diffraction des rayons X (DRX) sur les poudres des NPs de Co non calcinées et calcinées.

Ces trois techniques d'analyse sont conjointement utilisées afin de confirmer la synthèse de ces nanoparticules métalliques.

III.1.1- Analyse UV-visible

L'enregistrement des spectres d'absorption par la spectrophotométrie UV-visible, a été effectué périodiquement, durant la synthèse des NPs métalliques sous agitation et à température ambiante. Ils ont été enregistrés dans la gamme de 200-800 nm et la formation des NPs lors de la synthèse chimique a été également vérifiée.

Le spectre UV-visible relatif à l'extrait aqueux de romarin seul (figure III.1 (A)) ne présente aucune bande d'absorption sur la gamme de longueur d'onde allant de 400 à 900nm. En revanche, les spectres d'absorption UV-visible du mélange réactionnel (10ml CoNO_3 (0,3M) + 20ml extrait de romarin) obtenus en fonction du temps de synthèse (figure III.1 (B)) présentent une bande d'absorption à environ 514 nm. Les travaux antérieurs ont permis de détecter l'oxyde de cobalt sur une bande d'absorption de 508 nm, obtenu par l'extrait d'écorce de *Punicagranatum* (grenade) [2]. Ils ont expliqué que cette bande d'absorption peut être attribuée à l'absorption par résonance de plasma des NPs d'oxyde de cobalt. Aussi, l'origine de l'absorption de la lumière par les nanoparticules métalliques est l'oscillation cohérente des électrons dans la bande de conduction induite par l'interaction du champ électromagnétique [2, 3]. Nous constatons, également, que l'absorbance de cette bande d'absorption évolue proportionnellement avec le temps de synthèse. Ceci est probablement attribué à l'accroissement de ces NPs dans le mélange réactionnel. Il est à noter que le mélange réactionnel devient de plus en plus trouble avec le temps. A la lumière des résultats obtenus, nous concluons, qu'à cette bande d'absorption, nous assistons à la formation des NPs de cobalt.

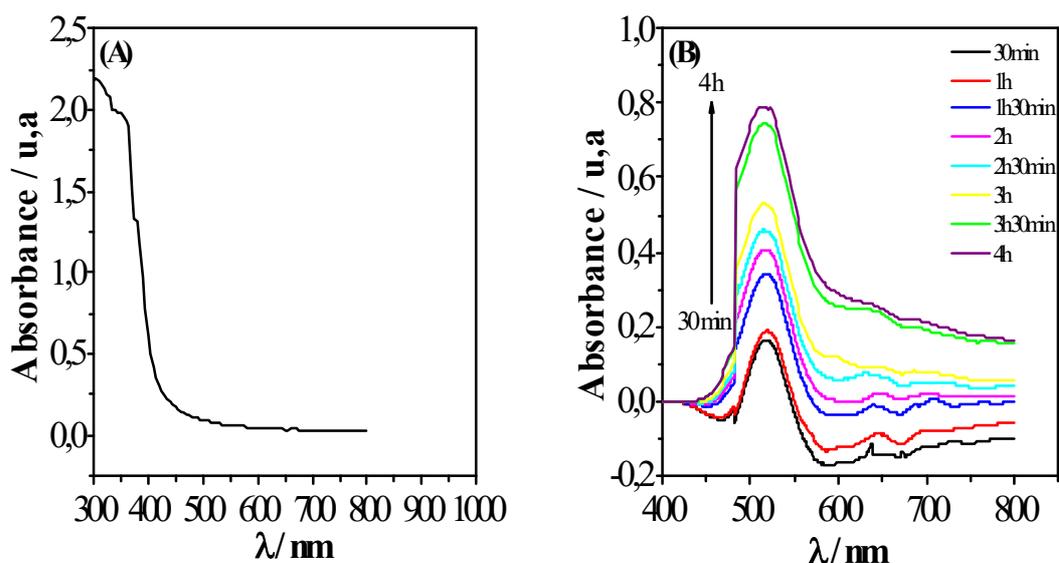


Figure III.1 : Spectres UV-visible :(A)de l'extrait aqueux de la plante de romarin et (B) du mélange réactionnel (10ml CoNO_3 (0,3M) + 20ml extrait de romarin) en fonction du temps de synthèse.

III.1.2- Analyse structurale par infrarouge

L'analyse infrarouge est utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans l'extrait romarin qui agit comme réducteur et stabilisateur responsable de la réduction des ions métalliques de Co en nanoparticules. Cette synthèse verte in-situ en une seule étape est constituée par des processus de nucléation et de croissance par réduction des ions de cobalt en atomes de cobalt neutres et les particules sont nucléées et finalement stabilisées avec le composé bioactif dans l'extrait. Ces bioactifs recouvrent la surface des NPs de cobalt formées.

Les spectres IR, correspondant au Co non calciné, Co calciné et l'extrait de la plante romarin, ont été réalisés dans la gamme spectrale de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, comme indiqué sur la figure III.2.

Sur tous les spectres enregistrés on assiste à la présence des bandes fortes et larges entre 3120 et 3500 cm^{-1} attribuées à l'élongation de la liaison O-H des molécules de H_2O à la surface du matériau [4-6].

Le spectre infrarouge de l'extrait de la plante romarin (figure III.2 (C)) est caractérisé par la présence d'une bande apparaissant à 2927 cm^{-1} correspondant à la liaison O-H lié aux groupements acides carboxylique des acides phénoliques dans le romarin. La bande intense enregistrée entre $1640\text{-}1654\text{ cm}^{-1}$ peut être lié aux groupements amide, des protéines libérées par la plante [4]. La bande enregistrée à 1597 cm^{-1} est attribuée à la liaison N-H de la fonction des amines secondaires. Nous observons également une bande à 1411 cm^{-1} liée à la liaison O-H des alcools tertiaires, une bande à 1068 cm^{-1} qui correspond à la liaison C-OH des

groupements alcools primaires et une bande à 611 cm^{-1} liée à la présence de groupement C-C, probablement issues des différentes structures des diterpènes phénoliques du romarin.

Pour ce qui est du spectre infrarouge des NPs de cobalt (figure III.2 (B)), nous observons les mêmes bandes d'absorption que celles enregistrées par le spectre de l'extrait de la plante romarin, mais avec des intensités plus faibles. De ces observations, on conclut que les NPs métalliques formées sont recouvertes des substances biologiques issues de l'extrait de la plante romarin. Cependant, après calcination de ces nanoparticules, on constate la disparition de certaines bandes d'absorptions telles que celles observées à 2927 cm^{-1} et à 1411 cm^{-1} . D'autre part, nous assistons à l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 583 cm^{-1} attribuée à la vibration de O-Co, avec cobalt représentant le Co^{3+} en site octaédrique. Cette même bande a été trouvée dans les travaux de recherche de A. T. Khali et al, lorsqu'ils ont biosynthétisé les nanoparticules d'oxyde de cobalt par des extraits aqueux de feuilles de *Sageretia* [7]. Ce résultat confirme la formation d'oxyde de cobalt après sa calcination.

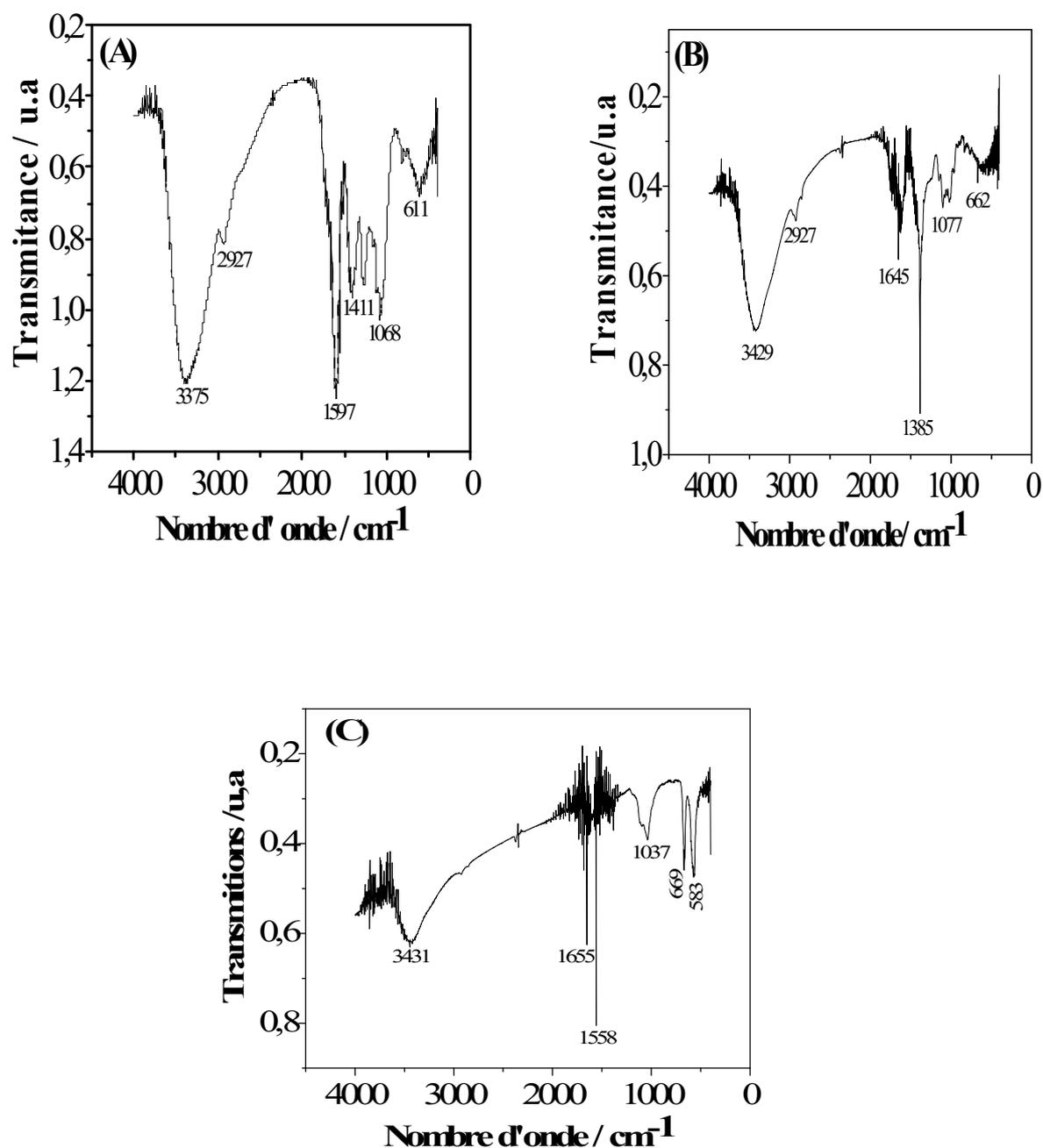


Figure III.2 : Spectres infrarouge : de l'extrait romarin (A) et des poudres de NPs de cobalt non calcinées (B) et calcinées (C).

III.1.3- Analyse structurale par DRX :

La caractérisation par la Diffraction des Rayons X (DRX) des NPs métalliques est réalisée afin de déterminer la nature des phases cristallines, la taille approximatives des particules et voir l'effet de la calcination (effectuée à 500°C) sur la poudre de cobalt. Il a

été rapporté dans littérature que les agglomérations des particules métalliques dépendent de la nature et des composés présents dans l'extrait [8].

Les diffractogrammes DRX des NPs métalliques de cobalt calcinées et non calcinées sont regroupés dans la figure (III.3).

Sur le spectre relatif aux NPs métalliques de cobalt non calcinées (figure III.3(B)), aucun pic n'est enregistré sur toute la gamme de $2\theta = 10-100^\circ$. Dans ce cas, il est difficile de détecter le Co dans la poudre métallique en raison de son recouvrement par les substances biologique de la plante de romarin. Ce résultat corrobore avec celui de l'infrarouge.

Par ailleurs, le spectre des NPs de Co calcinées exhibe neuf pics assimilés aux orientations cristallines (220), (311), (400), (422), (511), (440), (622), (731), (800) (figure III.3 (A)). Ces orientations correspondent à l'oxyde de cobalt de forme cristallographique cubique à face centrée. Un pic plus intense est enregistré à $2\theta = 37,154^\circ$ attribué à la présence de CoO et les autres pics sont attribués à Co_2O_3 . Cette dernière forme d'oxyde est également trouvée par l'analyse infrarouge.

L'exploitation de la relation de Scherrer (équation II.4 du chapitre II) permet d'évaluer la taille des nanoparticules métalliques de Co, ainsi la taille moyenne trouvée des NPs de cobalt est de l'ordre de 23nm.

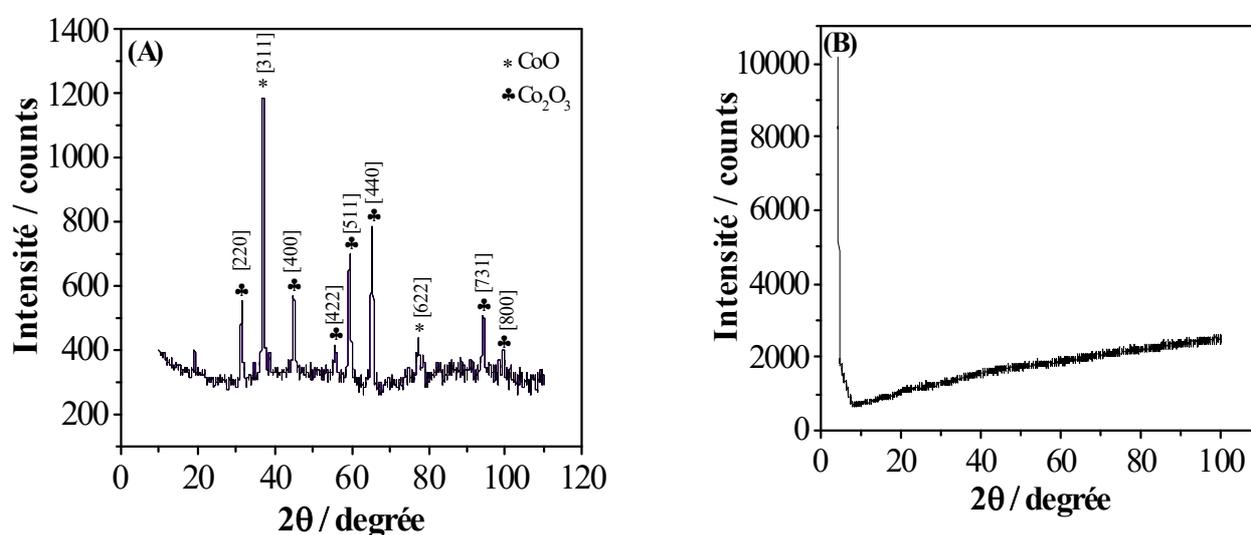


Figure III.3 : Spectres de Diffraction des Rayons X des poudres de : (A) cobalt calciné et (B) cobalt non calciné.

III. 2- Etude de l'oxydation électrocatalytique de sulfite SO_3^{2-} sur les électrodes à pâte de carbone graphite (CG) modifiées par des NPs de cobalt

Cette partie est consacrée à l'application des électrodes à pâte de carbone modifiées par des nanoparticules de Co calcinées (CG/CoO) et non calcinées (CG/Co) à l'oxydation des ions sulfites (SO_3^{2-}).

Il est à signaler que ces électrodes modifiées (CG/Co et CG/CoO) et non modifiées (CG) par Co sont préparées selon le protocole expérimental cité dans le chapitre II. Le comportement électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des ions sulfites a été étudié dans une solution aqueuse de SO_3^{2-} et un tampon phosphate à 0,1M à différents pH (6, 7, 8).

III.2.1- Comportement électrocatalytique d'une électrode à pâte de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de SO_3^{2-}

La figure III.4 montre les voltampérogrammes correspondants à l'oxydation de sulfites enregistrés sur des électrodes à pâte de carbone en absence (CG) (figure III.4 (b)) et en présence de 10% en nanoparticules de cobalt calciné (CoO)(CG/10%CoO) (figure III.4(c)) dans le milieu tampon phosphate (pH = 8) contenant 10mM en ions SO_3^{2-} , et à titre comparatif à celui d'une électrode à pâte de carbone en présence de 10% en nanoparticules de cobalt calciné (CG/10%CoO) obtenu dans le milieu tampon phosphate seul (figure III.4(a)) à une vitesse de balayage de 8 mV/s.

L'analyse de ces résultats montre clairement que l'électrode à pâte de carbone en présence de 10% en nanoparticules de cobalt calciné (figure III.4 (c)) donne une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des ions sulfites, avec apparition d'un pic d'oxydation bien définie aux alentours de 462mV_{ESS} et une densité de courant d'ordre de 0,71 mA.cm⁻². Contrairement au cas de la pâte de carbone graphite (CG) seule, qui enregistre un pic à un potentiel plus anodique d'une valeur de 568mV_{ESS} avec une faible densité de courant de l'ordre de 0,22mA.cm⁻²(figure III.4 (b)). On constate que la présence des NPs de Co calciné rend la pâte de carbone plus réactive vis-à-vis de l'oxydation des ions sulfites. Ceci est relié à la grande surface spécifique de ces nanoparticules métalliques dans la pâte de CG.

Par ailleurs, en absence des ions sulfites dans le milieu tampon phosphate à pH = 8, l'électrode à pâte de carbone graphite (CG) contenant 10% en CoO ne présente aucun pic d'oxydation et sa réponse reste faible sur la gamme de potentiel allant du potentiel d'abandon de l'électrode de travail jusqu'au potentiel de 572mV_{ESS} qui correspond au domaine de détection des ions SO_3^{2-} . Au-delà de ce potentiel, nous remarquons l'accroissement du courant qui est probablement dû à la réaction d'oxydation de l'eau et dégagement d'oxygène. Afin

d'élucider cette hypothèse, nous avons étendu la gamme de potentiel balayé jusqu'au 1200mV_{ESS} et nous avons enregistré des voltampérogrammes à différentes concentrations en ions SO_3^{2-} (0mM-20mM) et à une vitesse de balayage de 2mV/s sur une électrode à pâte de carbone en présence de 10% en nanoparticules de cobalt calciné. Sur les courbes présentées sur la figure III.5, nous observons deux paliers. Nous relevons la présence d'un premier palier aux tensions les moins positives qui est proportionnel à la concentration en ions sulfites. Ceci confirme que cette zone de potentiels est attribuée au domaine d'oxydation des sulfites.

Le deuxième palier au voisinage de 900mV_{ESS} apparaît être indépendant de la concentration des ions SO_3^{2-} . Ce résultat reconforte l'hypothèse précédente, c'est-à-dire, cet accroissement de courant à partir de 572 mV_{ESS} correspond à l'oxydation de H_2O .

Pour la suite de cette étude, les expériences menées pour la détection des sulfites sont enregistrés dans un intervalle de potentiel balayé entre le potentiel d'abandon de l'électrode de travail et 800mV_{ESS}. Nous notons que dans ce domaine de potentiel, le dégagement d'oxygène n'a pas lieu à une vitesse de balayage de 8 mV/s. Le choix de cette vitesse correspond à la valeur où le pic de détection des ions sulfites est bien défini.

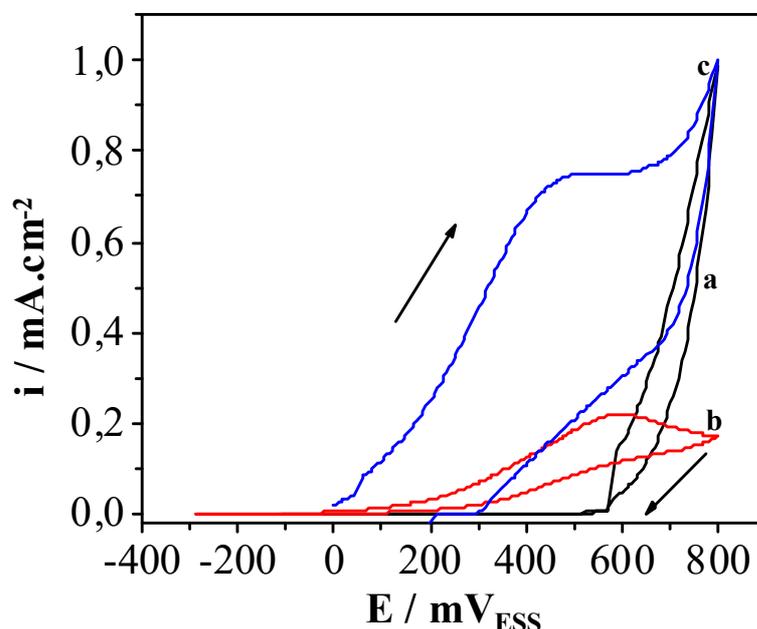


Figure III.4 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites ($[\text{SO}_3^{2-}] = 10\text{mM}$ tampon phosphate 0,1M et pH=8), en absence (a) et en présence (c) de 10mM de sulfite sur l'électrode CG/10%CoO et (b) sur une électrode de carbone graphite non modifiée, $V_b=8\text{mV/s}$.

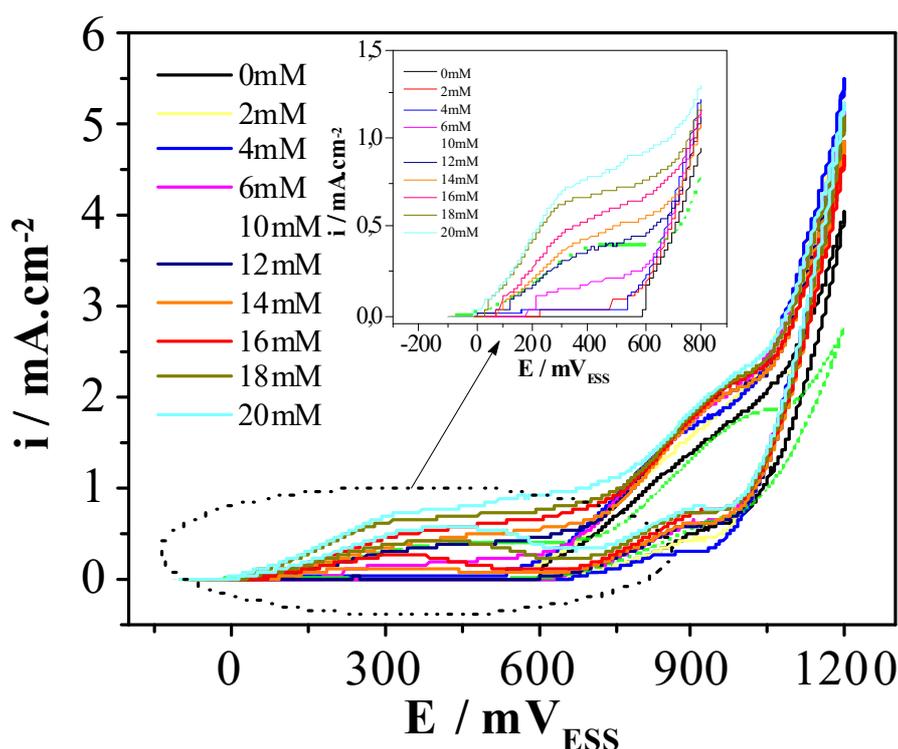


Figure III.5 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites sur l'électrode de carbone graphite modifiée par des NPs de Co calciné (CG/10%CoO) à différentes concentrations en ions SO_3^{2-} (tampon phosphate 0,1M et $\text{pH}=8$) à $V_{ba}= 2\text{mV/s}$.

III.2.2- Optimisation des paramètres relatifs à la réaction d'oxydation électrocatalytique de SO_3^{2-} sur une électrode de CG/CoO

Avant d'entamer l'étude cinétique de la réaction d'oxydation des ions SO_3^{2-} sur une électrode de CG/CoO, nous avons procédé, tout d'abord, à l'optimisation de certains paramètres tels que : effet de la calcination des NPs de Co, teneur du catalyseur dans la pâte de carbone et pH de la solution tampon utilisé dans la solution aqueuse de SO_3^{2-} .

a) Effet de la calcination du catalyseur

Selon la figure (III.6), l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par 10% massique des NPs de Cobalt non calciné (CG/10% Co) présente une certaine activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des ions sulfites, mais aucun pic d'oxydation des sulfites n'est enregistré sur toute la gamme de potentiel balayé. Ce comportement des NPs de cobalt peut être interprété par leur recouvrement de substances biologiques issues de l'extrait de la plante romarin ce qui les rend moins réactives. En effet, l'analyse infrarouge

présenté précédemment a fait état de la présence de ces substances biologiques sur la surface des NPs de Co.

En revanche, dans le cas de l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par des NPs de CoO obtenues après calcination des NPs de cobalt (CG/10%CoO), on observe la présence d'un pic qui résulte de l'oxydation des sulfites à 462 mV_{ESS}. Dans ce cas, la calcination de ces NPs de cobalt élimine ces substances biologiques et induit la formation des oxydes de cobalt (CoO), comme il a été confirmé par l'analyse infrarouge. Ceci explique clairement qu'une partie des propriétés electrocatalytiques prêtées à ces NPs est en réalité due à la couche d'oxyde qui les recouvre.

D'après les résultats obtenus l'électrode CG/10%CoO est finalement choisie pour la détection des sulfites pour la suite de notre travail.

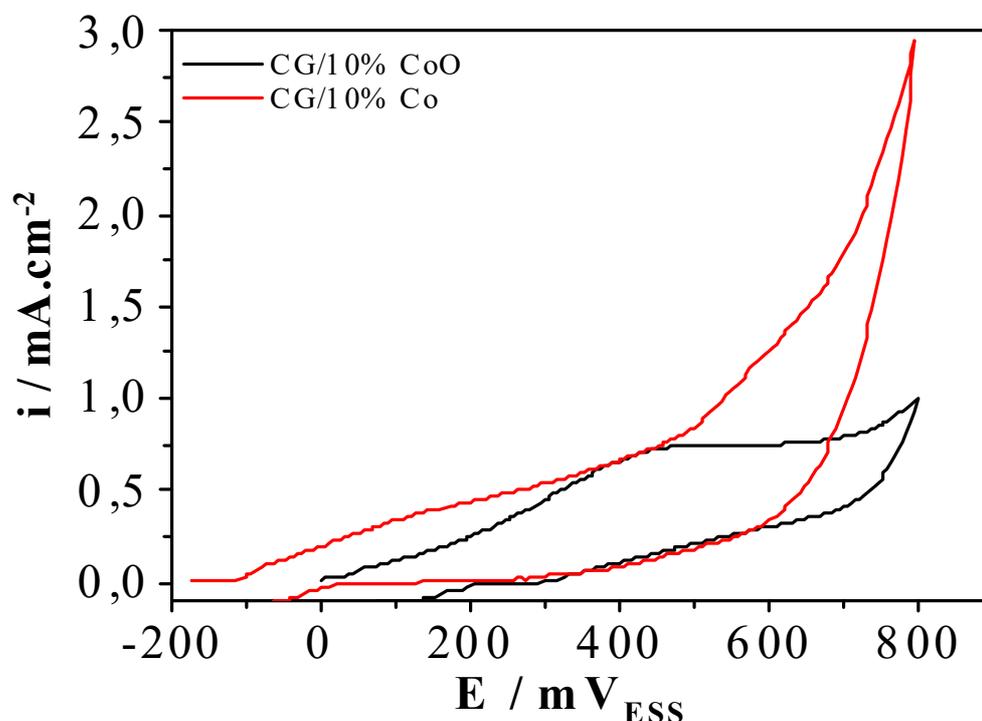


Figure III.6: Voltampérogrammes d'oxydation des ions sulfites sur les électrodes de carbone graphitemodifiées par le cobalt calciné et non calciné dans la solution tampon phosphate 0,1M, pH=8 et $[SO_3^{2-}] = 10\text{mM}$, $V_b = 8\text{mV/s}$.

b) Effet du pH

Le comportement électrochimique des sulfites sur la surface de l'électrode CG/10%CoO dépend du pH de la solution aqueuse qui est un facteur important influençant les réactions électrochimiques. L'électrode de CG/10%CoO est testée dans une solution tampon phosphate 0,1M à différents pH (6, 7,8) en présence de 10mM en ions sulfites.

D'après les courbes enregistrées (figure III.7), on note qu'à pH = 6, l'électrode de travail est moins réactive et aucun pic d'oxydation n'apparaît. Pour des valeurs de pH de 7 et 8, nous enregistrons des pics d'oxydation de sulfites dont leur intensité croît avec l'augmentation du pH de la solution. En effet, l'électrode de CG/10% CoO exhibe un meilleur potentiel (462 mV_{ESS}) et courant (0,75 mA.cm⁻²) d'oxydation dans la solution tampon phosphate à pH égale 8, alors qu'à pH = 7, le potentiel et la densité de courant du pic d'oxydation sont respectivement de l'ordre de 548 mV_{ESS} et 0,58 mA.cm⁻². Par conséquent, la solution tampon phosphate à pH=8 est retenue pour la détection des sulfites pour la suite de cette étude.

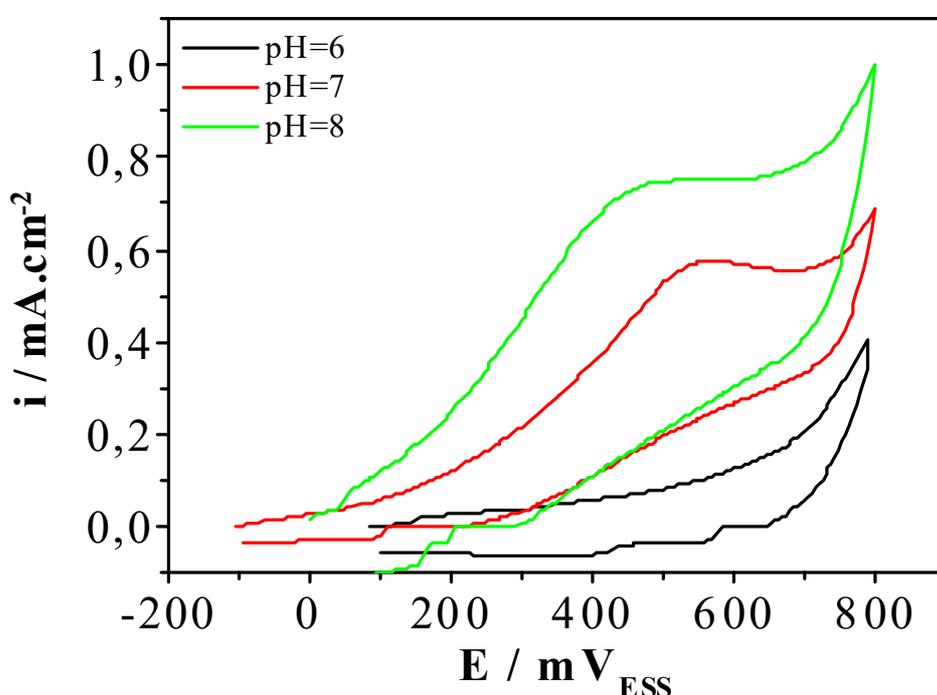


Figure III.7 : Voltampérogrammes d'oxydation de sulfite ($[\text{SO}_3^{2-}] = 10\text{mM}$, tampon phosphate 0.1M), sur l'électrode de CG/10%CoO à différents pH, $V_b = 8\text{mV/s}$.

c) Effet de la teneur en CoO dans la pâte de carbone graphite

La figure III.8 montre les voltampérogrammes d'oxydation des sulfites sur les électrodes à pâte de carbone graphite modifiées, à différentes teneurs en CoO (0%, 6%, 8%, 10% et 30%).

Les résultats montrent clairement que le courant d'oxydation augmente avec l'augmentation de la teneur en oxyde de cobalt. Néanmoins, le pic d'oxydation n'apparaît qu'aux teneurs en catalyseur allant de 6 à 10%. Notons également qu'un meilleur potentiel et

le courant du pic d'oxydation est enregistré sur l'électrode CG/10%CoO. Cette électrode est retenue pour l'étude de la cinétique d'électroxydation des sulfites dans ce qui suit.

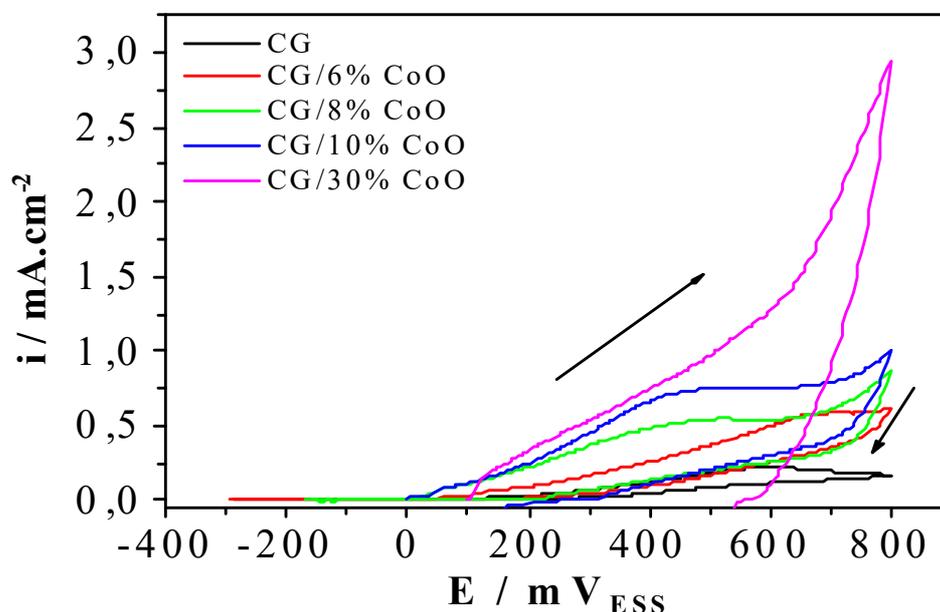


Figure III.8 : Voltampéromogrammes d'électroxydation des sulfites ($[\text{SO}_3^{2-}] = 10 \text{ mM}$, tampon phosphate $0,1 \text{ M}$), sur une électrode à pâte de carbone graphite contenant différentes teneurs en CoO, $V_b = 8 \text{ mV/s}$.

III.2.3- Étude cinétique de la réaction d'oxydation des sulfites sur l'électrode CG/10%CoO

L'approche cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode CG/10%CoO vis-à-vis de l'oxydation des ions sulfites, est évaluée par la voltamétrie cyclique, en étudiant la variation des courants des pics d'oxydation à différentes concentrations et vitesse de balayage et par chronoampérométrie.

III.2.3.1- Étude cinétique par la voltamétrie cyclique

a) Effet de la concentration

Le premier paramètre étudié est l'effet de la concentration des sulfites sur les réponses voltampérométriques de l'électrode CG/10%CoO. Pour de faibles concentrations en ions sulfites inférieures à 8 mM aucun pic d'oxydation n'a été enregistré. Au-delà de cette concentration nous enregistrons des pics d'oxydation bien définis et proportionnels à la concentration en ions sulfites (figure III.9(A)). Cette proportionnalité est bien illustrée sur la figure III.9 (A'), où nous avons représenté que les voltampéromogrammes au balayage allé.

La figure III.9(B) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration des sulfites dans l'intervalle allant de 0mM à 20mM avec un coefficient de corrélation $R^2=0,97878$. Ce résultat est très proche de celui trouvé par Samrat Devaramani et al. Dans le cadre du dosage des ions sulfites sur une pastille de carbone graphite modifiée par les NPs de Co complexées avec le nitroprusside [9].

Enfin, nous pouvons conclure que l'électrode modifiée CG/10%CoO peut être utilisée pour la détection électroanalytique des sulfites.

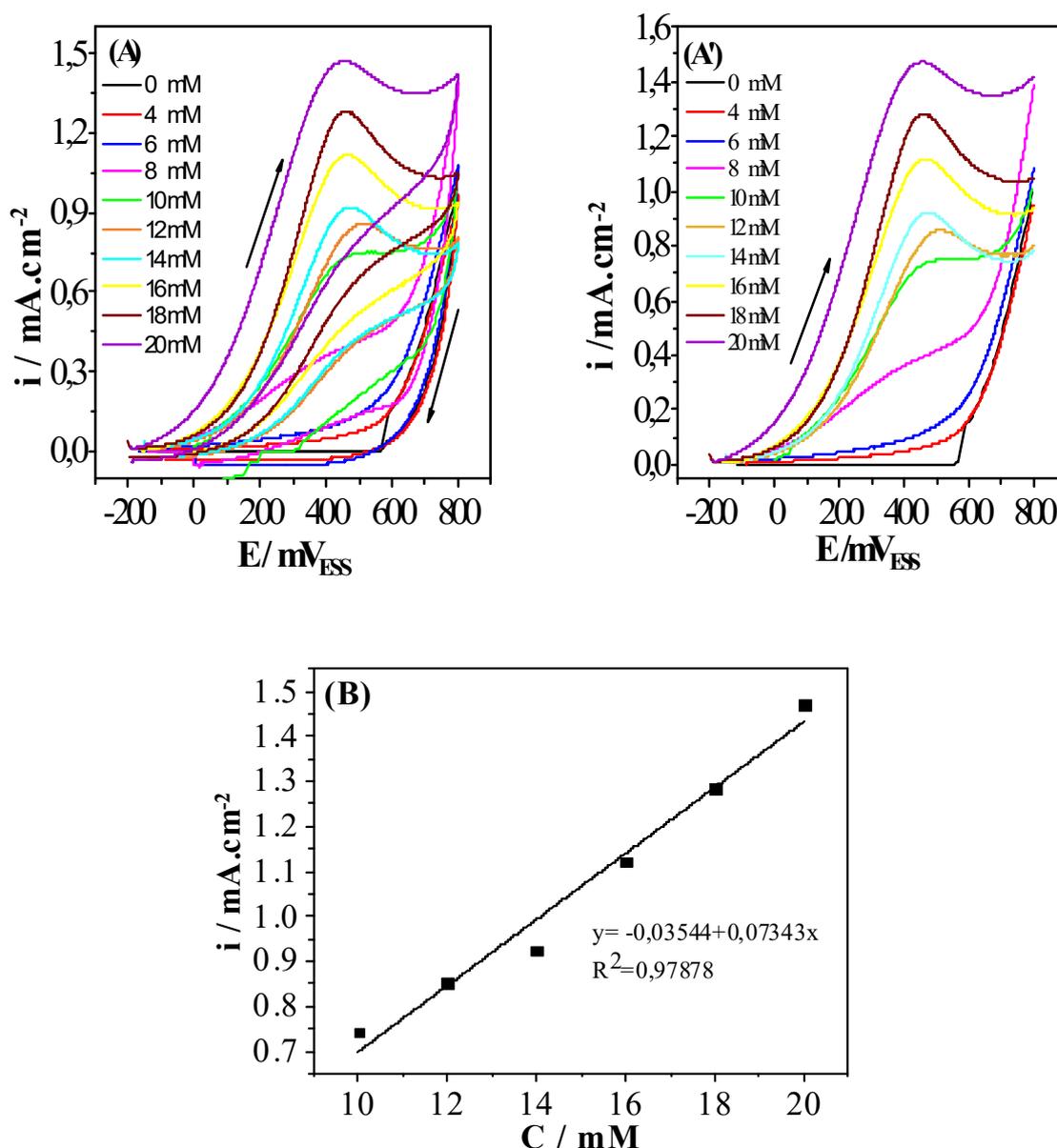


Figure III.9 : (A) et (A') Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentration en ions SO_3^{2-} (tampon phosphate 0,1M et pH=8), sur l'électrode CG/10%CoO. (B) Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration des sulfites.

b) Effet de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode CG/10%CoO vis-à-vis de l'oxydation des sulfites a été étudié. Comme le montre les figures III.10(A) et (A'), 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 des sulfites. Cette évolution a été déjà observée par d'autres groupes de recherche qui ont utilisé d'autres types d'électrodes modifiées [9, 10].

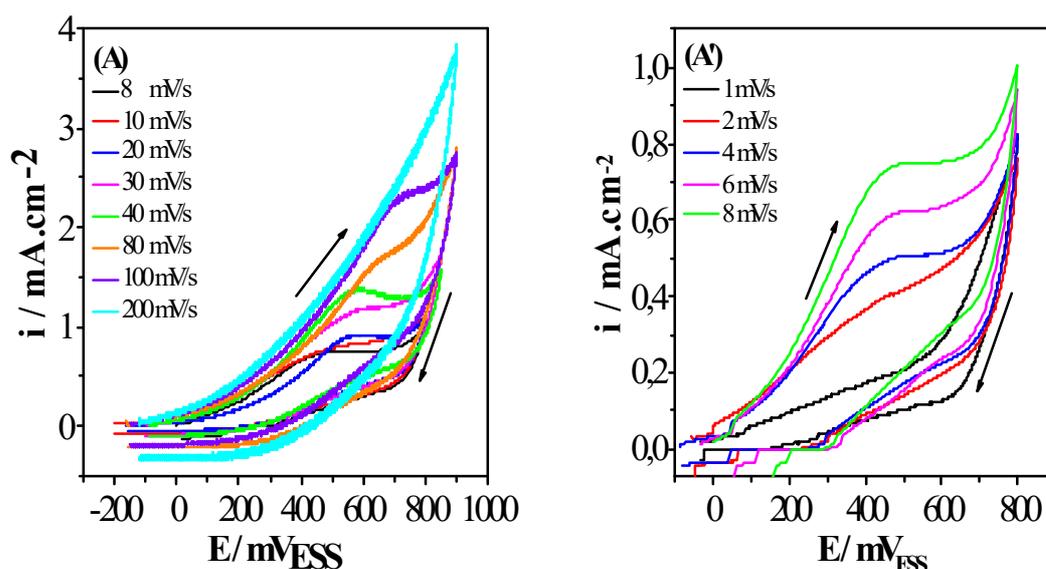


Figure III.10 : Voltampérogrammes d'oxydation des ions sulfites ($[\text{SO}_3^{2-}] = 10\text{mM}$, tampon phosphate 0,1M, $\text{pH}=8$), sur l'électrode de CG/10%CoO à différentes vitesses de balayage élevées(A) et faibles (A').

La densité de courant d'oxydation des sulfites varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.11 (B)). Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse par diffusion.

Afin de déterminer le coefficient de transfert de charge (α) ainsi que le nombre d'électrons impliqués (n), la pente de Tafel b est évaluée en utilisant l'équation III.1, valable pour des processus totalement irréversibles contrôlés par diffusion [11].

$$E_p = b/2 \log v + \text{constante} \quad (\text{III.1})$$

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

D'après le tracé $E_p = f(\log V_b)$ (figure III.11 (A)), nous obtenons une droite linéaire, avec une pente $b/2$ trouvée égale à 0,12, donc la valeur de b est égale à 0,24 V.

En supposant $n_\alpha=1$, la valeur du coefficient de transfert de charge (α) est trouvé égale à 0,75.

L'ordre de grandeur du coefficient de transfert de charge est dans la gamme des valeurs [0,25-0,75] admise dans la littérature [11]. 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 global peut être obtenu à partir de l'équation III.2 valable aussi pour des processus irréversibles.

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 n [(1-\alpha) n_\alpha]^{1/2} C D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

i_p : densité de courant du pic ($A \cdot cm^{-2}$).

n : Nombre d'électrons dans la réaction globale.

n_α : Nombre d'électrons impliqué dans l'étape déterminante

α : Coefficient de transfert de charge.

C : Concentration des ions sulfites ($mol \cdot cm^{-3}$).

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

v : Vitesse de balayage (V/s).

A partir de la pente de la droite $i_p = f(v^{1/2})$ (figure III.11 (C)) qui est égale à 0,203 et le coefficient de diffusion $D = 0,5 \cdot 10^{-8} cm^2 \cdot s^{-1}$, qui est calculé plus loin par la méthode chronoampérométrie (§ III.2.3.2), nous pouvons estimer le nombre d'électrons global n qui vaut 1,87 qu'on pourra arrondir à $n = 2$. Dans ce cas, la réaction globale de l'oxydation des ions sulfites se fait avec un transfert de 2 électrons comme il a été reporté dans plusieurs travaux de la littérature [12-14].

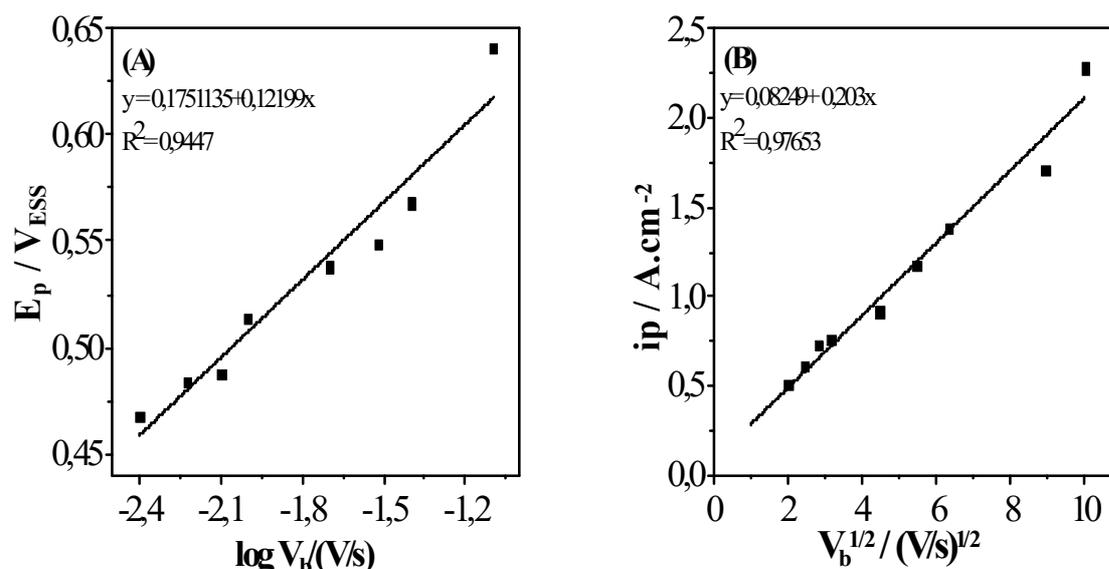


Figure III.11 : (A) : Variation du potentiel des pics d'oxydation des sulfites en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. (B) : Variation du courant des pics d'oxydation des sulfites en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage, résultats déduits de la figure III.10.

III.2.3.2- Étude de la détection des sulfites par chronoampérométrie

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

Les résultats illustrés sur la Figure III.12(A) présentent l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 462mV_{ESS} (correspondante au potentiel d'oxydation optimal des sulfites sur notre électrode modifiée CG/10%CoO) à différentes concentrations en sulfites.

La chute du courant caractéristique obtenu à des temps courts, est due à la charge de la doublecouche qui peut être accompagnée par l'adsorption des sulfites à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspondants à l'oxydation des ions sulfites à la surface de l'électrode de travail. On remarque aussi une augmentation du courant des paliers d'oxydation avec la concentration en sulfites (4 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 ($[SO_3^{2-}] = 4, 10$ et 16 mM), la variation du courant $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire (Figure III.12(B)).

Pour un système sous contrôle diffusionnel, le courant correspondant à la réaction électrochimique (sous un contrôle de diffusion pure) est décrit par la loi de Cottrell (équation (III.3)) [15].

$$i_t = nFC D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \tag{III.3}$$

i_t : densité de courant (A/cm²)

D : constante de diffusion (cm².s⁻¹)

C : concentration des ions sulfites (mol.cm⁻³)

F : constante de Faraday(96500 C)

t : temps(s)

A partir de l'équation de Cottrell (III.3) et de la pente des droites obtenues en figure III.12(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 = 4mM, → D = 1,36.10⁻⁸cm².s⁻¹

pour C = 10mM, → D = 0,5.10⁻⁸ cm².s⁻¹

pour C = 16mM, → D = 0,2.10⁻⁸ cm².s⁻¹

La valeur moyenne du coefficient de diffusion des sulfites est de l'ordre de 0,68.10⁻⁸ cm².s⁻¹.

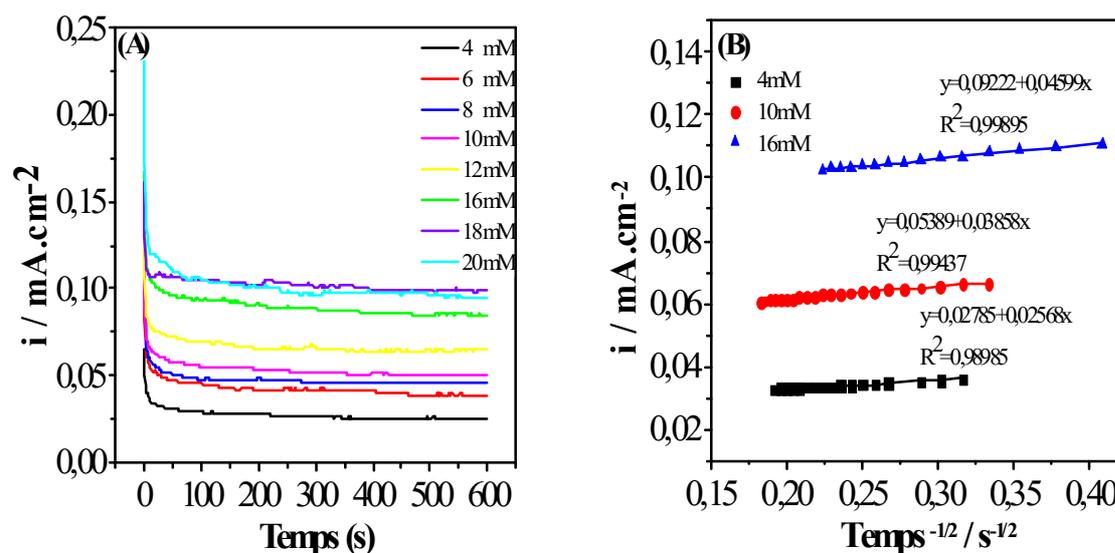


Figure III.12 :(A) : Chronoampégrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (tampon phosphate 0,1M, pH=8) sur l'électrode CG/10%CoO, Epi = 462 mV_{ESS}. (B) : Courbe de Cottrell pour [SO₃²⁻]= 4,10 et 16mM.

III.2.4- Etude des interférences sur l'électrode de travail

L'étude de l'interférence de certaines espèces telles que les nitrates, nitrites et sulfites est effectuée par addition de 10 ml de nitrates (10mM), nitrites (10mM) et des sulfites ($[SO_3^{2-}] = 0,1M$, tampon phosphate 0,1 M et $pH=8$), respectivement. En présence des nitrates et nitrites, le courant anodique est très bas et demeure faible tout le long de l'intervalle de temps étudié. Mais l'addition de 0,1M de Sulfite provoque une augmentation de courant d'oxydation (figure III.13). Ce résultat montre que les ions nitrates, nitrites ne sont pas des interférents pour l'état du courant d'oxydation des Sulfites et cela est dû probablement au bas potentiel imposé pour la détection de sulfite. Ce comportement est vérifié pour l'électrode étudiée CG/10%CoO.

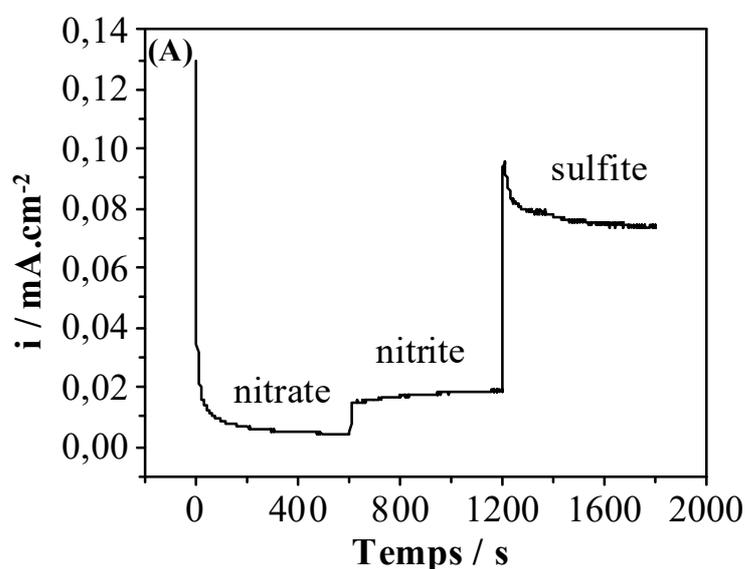


Figure III.13: Réponses ampérométriques des électrodes CG/10%CoO dans le milieu tampon phosphate 0,1M, $pH=8$ aux potentiels imposés $462mV_{ESS}$ lors de l'addition successive de 10mM de nitrates, 10mM de nitrites et 10mM de sulfites.

Références Bibliographiques

- [1] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswast, J. Nanopart. Res. 1 (2009) 77.
- [2] I. Bibi, N. Nazar, M. Iqbal, S. Kamal, H. Nawaz, S. Nouren, Y. Safa, K. Jilani, M. Sultan, S. Ata, F. Rehman, M. Abbas, Adv. Powder Technol., 28 (2017) 2043.
- [3] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical properties of metal clusters, Springer, New York, (1995).
- [4] V. Meiffren, « Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté », Thèse doctorat, université Paul Sabatier-Toulouse III, France (2011).
- [5] A. Aksas, « Elaboration des nano cristaux semi-conducteurs et étude de leurs propriétés structurales et optiques », thèse doctorat, université de Bejaia, Algérie (2011).
- [6] T. Kodom, « Etudes et caractérisation de couches minces de semi-conducteurs nanostructures dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux », Thèse doctorat, université de Lomé, Togo (2011).
- [7] A. Talha Khalil, M. Ovais, I. Ullah, M. Ali, Z. Khan Shinwari, M. Maaza, Arabian Journal of Chemistry, In Press, Accepted Manuscript, Available online 19 May 2018.
- [8] G. Nazeruddin, N. Prasad, S. Prasad, K. Garadkar, A.K. Nayak, Phys. E Low-Dimen. Syst. Nanostruct. 61 (2014)61.
- [9] S. Devaramani, Pandurangappa Malingappa, Electrochim. Acta, 85 (2012) 587.
- [10] H. Helia, I. Eskandari, N. Sattarahmady, A.A. Moosavi-Movahedi, Electrochim. Acta, 77 (2012)301.
- [11] M. H. pournaghi-Azar, H. Razmi-Nerbin, J. Electroanal. Chem., 488(2000)17.
- [12] T.R.L.Tony Dadamos, M.F.S. Teixeira, Electrochim. Acta, 54 (2009) 4552–4558.
- [13] H. Karimi-Maleh, & A. A. Ensafi, H. Beitollahi, V. Nasiri, M. A. Khalilzadeh & P. Biparva, Ionics (2012) 18:687–694 DOI 10.1007/s11581-011-0654-z.
- [14] R. Carballo, V. Campo Dall’Orto, A. Lo Balbo, I. Rezzano, Sensors and Actuators B 88 (2003)161.
- [15] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, Wiley, New York, (2001).

CONCLUSION

CONCLUSION

Les nanoparticules (NPs) sont de plus en plus citées dans une variété illimitée d'applications à cause de leurs propriétés exceptionnelles issues en partie de leur densité électronique de surface. Ces propriétés dépendent surtout de la taille et de la forme des nanoparticules. Par conséquent, l'objectif de cette étude est l'application des électrodes à base de la pâte de carbone graphite modifiées par différents teneurs en catalyseurs de NPs de cobalt obtenues par réduction des ions de cobalt sous l'action de l'extrait de la plante de romarin. Ces électrodes modifiées sont utilisées comme capteurs électrochimiques de l'électroxydation des sulfites.

En premier lieu, nous nous sommes d'abord intéressés à la préparation de l'extrait de romarin par la méthode d'extraction à reflux dans l'eau. Ensuite cet extrait a été utilisé en tant que réducteur des ions métalliques dans le milieu aqueux. Ce processus de synthèse vert a permis d'aboutir à des poudres métalliques ayant des dimensions nanométriques.

L'analyse UV visible a été utilisée durant la synthèse des NPs métalliques sous agitation et à température ambiante. Les spectres UV-visible enregistrés présentent une bande d'absorption à environ 514 nm. Cette bande d'absorption évolue proportionnellement avec le temps de synthèse. Ceci est probablement attribué à l'accroissement des NPs de Co dans le mélange réactionnel.

Ces poudres métalliques obtenues directement ou après leur calcination ont été caractérisées par des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs, notamment la diffraction des rayons X(DRX) et la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR).

Par l'analyse DRX, nous avons montré que sur le spectre relatif aux NPs métalliques de cobalt non calcinées aucun pic n'est enregistré, car il est difficile de détecter le Co dans la poudre métallique suite au recouvrement de sa surface par les substances biologiques issues de la plante de romarin. Par contre, le spectre des NPs de Co calcinées exhibe neuf pics et leur forme cristallographique est cubique à face centrée. D'après les résultats obtenus, la poudre calcinée est principalement constituées de CoO et Co_2O_3 , ainsi leur taille moyenne trouvée est de l'ordre de 23 nm.

CONCLUSION

La Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) est utilisée pour identifier les groupements fonctionnels des substances organiques issues de l'extrait de romarin et qui recouvrent les NPs de cobalt ainsi que pour vérifier l'effet de la calcination sur nos catalyseurs. Le spectre infrarouge de l'extrait de la plante romarin exhibe des bandes d'absorption relatives aux groupements acides carboxyliques des acides phénoliques et aux différentes structures des diterpènes phénoliques dans le romarin. Pour ce qui est du spectre infrarouge des NPs de cobalt, les mêmes bandes d'absorption que celles enregistrées par le spectre de l'extrait de la plante romarin sont observées, mais avec des intensités plus faibles. De ces observations, on conclut que les NPs métalliques formées sont recouvertes des substances biologiques issues de l'extrait de la plante romarin. Ce résultat corrobore avec celui obtenu par l'analyse DRX. Cependant, après calcination de ces nanoparticules, certaines bandes d'absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels disparaissent. D'autre part, nous assistons à l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 583 cm^{-1} attribuée à la vibration de O-Co, avec cobalt représentant le Co^{3+} en site octaédrique. Cette forme d'oxyde est également trouvée par l'analyse DRX.

Par la suite, les électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par les NPs métalliques de cobalt et d'oxyde de cobalt (obtenus après calcination des NPs de Co) ont été élaborées. Ces électrodes modifiées par les NPs d'oxyde de cobalt (CoO) ont présenté une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des sulfites. Après avoir étudié les différents paramètres influençant sur le comportement électrocatalytique de nos électrodes (pH du milieu de détection, la teneur en catalyseur (CoO)), les résultats expérimentaux ont montré que l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par le catalyseur calciné CoO, à une teneur massique de 10%, présente une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des sulfites, dans le milieu tampon à $\text{pH} = 8$. Les courbes de la voltammétrie cyclique ont montré que l'électrode CG/10%CoO exhibe un meilleur pic d'oxydation aux alentours de $462\text{ mV}_{\text{ESS}}$ vis-à-vis de l'oxydation des sulfites.

Aussi, la cinétique des réactions d'oxydation des sulfites, notamment l'effet de la concentration des sulfites et la vitesse de balayage sur leur activité électrocatalytique a été également étudiée par différentes techniques électrochimiques (la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie).

CONCLUSION

Les pics d'oxydation des ions sulfites évoluent proportionnels avec leurs concentrations. Ainsi, le courant catalytique varie linéairement avec la concentration des sulfites dans l'intervalle allant de 0 mM à 20 mM.

L'étude de la cinétique d'oxydation des sulfites sur l'électrode CG/10%CoO, a montré que les potentiels et les courants des pics d'oxydation irréversible de SO_3^{2-} évoluent proportionnellement avec la vitesse de balayage et se déplacent vers des valeurs plus positives. Les résultats ont montré que la réaction d'oxydation de SO_3^{2-} , est régie par un transfert de matière sous contrôle diffusionnel.

L'effet de la vitesse de balayage en potentiel des électrodes ainsi que l'étude par la chronoampérométrie, nous ont permis de déterminer le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues d'oxydation. Nous avons montré qu'en milieu tampon phosphate à pH = 8 et sur les pics d'oxydation, la réaction d'oxydation de SO_3^{2-} en sulfate sur les électrodes CG/10%CoO, se fait avec un transfert de deux électrons.

Finalement, l'électrode CG/10%CoO, peut être utilisée avec succès comme capteurs de détection de SO_3^{2-} . Ainsi, les résultats obtenus sont prometteurs.

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, mais en perspectives, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude par l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX et à transmission (MET) afin de mettre en évidence la forme nanométrique des particules métalliques synthétisées et d'identifier la composition de ces NPs métalliques. Il est également souhaitable de tester ces NPs métalliques de Co dans l'activité antimicrobienne et d'étudier le mécanisme et la cinétique de l'inhibition de l'accroissement des bactéries. Pour cela, le couplage avec des équipes de biologistes est indispensable. Aussi, elles pourront également être testées dans la dégradation des colorants présents comme polluants dans les effluents des industries textiles.

Résumé

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanoparticules du métal cobalt par l'extrait de la plante romarin. L'ajout de cet extrait nous a permis à la fois d'améliorer la qualité des nanoparticules (NPs) métalliques de Co et aussi d'éviter l'ajout d'additifs et des réducteurs chimiques polluants classiquement utilisés dans ce genre de synthèse. La formation de ces NPs pendant leur synthèse a été confirmée par la spectrophotométrie UV-visible. La poudre de Co ainsi obtenue a été caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) qui ont montrées que ces NPs de Co sont recouvertes par des substances biologiques issues de l'extrait de romarin. Des électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par des NPs de cobalt calciné et non calciné ont été élaborées afin de tester leur caractère électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des ions sulfites. Ainsi, les électrodes modifiées par le catalyseur Co calciné donne une meilleure activité électrocatalytique. A la lumière des résultats enregistrés, cette électrode peut être utilisée avec succès comme capteur de détection des sulfites.

Mots clés : Extrait de plante, romarin, catalyseur, cobalt, nanoparticules métalliques, capteur électrochimique, électrocatalyse, sulfites.

Abstract

In this study, we were interested in the synthesis of metallic nanoparticles of cobalt using plant extract of rosemary. The formation of cobalt nanoparticles (Co NPs) is monitored by recording the UV-Vis absorption spectra. X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) show the presence of plant residues on the Co NPs.

Graphite carbon paste electrodes modified with calcined and non-calcined cobalt NPs were developed to test their electrocatalytic behavior versus the oxidation of sulfite ions. Thus, the electrodes modified with the calcined catalyst Co give a better electrocatalytic activity. The results recorded show that this electrode can be used successfully as a sensor for the detection of sulfite.

Key words: Plant extract, rosemary, catalyst, cobalt, metallic nanoparticles, electrochemical sensor, electrocatalysis, sulfite.