

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABBES LAGHROUR KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES & DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE INDUSTRIEL



No. Réf. : .././...

Mémoire

Présenté par :

Guermaui Hassiba /Dekhil salima

Pour obtenir le diplôme de MASTER (LMD)

OPTION : Génie des Procédés et Environnement

thème

Capture électrochimique Appliquée à l'environnement

Devant le jury :

Prf. Messaud Benounis

Dr. Mecherie Nassira

Dr. Touati Amina

Directeur du Mémoire

Examineur

Examineur

Année universitaire : 2019 – 2020

Remerciements

Avant toute chose nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir accordé la force et les moyens afin de pouvoir réaliser ce travail.

*Au terme de ce travail nous adressons tout d'abord nos sincères remerciements à:
le professeur **M.Ben ounis** pour ses précieux conseils et son soutien à tous les instants. Sa gentillesse, ses grandes qualités scientifiques et humaines ont contribué au bon déroulement de ce travail. Ses critiques et sa compétence ont été un solide appui et un réconfort.*

***M^{me} Salma** Pour sa gentillesse de nous aider à terminer le travail.*

*Je remercie très chaleureusement l'ingénieur **lilia** pour son aide*

***M^{lle} Mouna.M** pour son amitié, et l'aide précieuse qu'elle m'a apporté tout au long de ce travail.*

*un grand remerciement à tous mes collègue
pour toutes les personnes qui ont contribué au transfert des connaissances scientifique tout au long de nos études universitai*



Dédicace

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, ma mère

et mon père pour leurs sacrifices et leurs soutiens tout au long de mes études

A mes soeurs : khmissa ; nadira ; samira ; yousra et aya

A mon binôme D. salima

A tout ma famille

A tous mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux moments

au cours de mon cursus université



HASSIBA

Dédicaces



Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, ma mere

et mon père pour leurs sacrifices et leurs soutiens tout au long de mes études

A mes soeurs : nedjwa : nassima : ahlem; bessma et nouha

A mon binôme G. hassiba

A tout ma famille

A tous mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux moments au cours de mon cursus à

l'université

SALMA

Remerciements

Avant toute chose nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir accordé la force et les moyens afin de pouvoir réaliser ce travail.

Au terme de ce travail nous adressons tout d'abord nos sincères remerciements à :

*le professeur **M. Benounis** pour ses précieux conseils et son soutien à tous les instants. Sa gentillesse, ses grandes qualités scientifiques et humaines ont contribué au bon déroulement de ce travail. Ses critiques et sa compétence ont été un solide appui et un réconfort.*

*M^{me} **Salma** Pour sa gentillesse de nous aider à terminer le travail.*

*Je remercie très chaleureusement l'ingénieur **lilia** pour son aide*

*M^{lle} **Mouna.M** pour son amitié, et l'aide précieuse qu'elle m'a apporté tout au long de ce travail.*

un grand remerciement à tous mes collègues pour toutes les personnes qui ont contribué au transfert des connaissances scientifique tout au long de nos études universitaire



A decorative border made of black scrollwork and flourishes, framing the central text. The border consists of a top horizontal flourish, two vertical scrolls on the left and right sides, and a bottom horizontal flourish with a central scroll.

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des tableaux .	V
Liste des figures	VI
Liste des Acronymes.....	VII
Liste des Symboles.....	VIII
Introduction Générale.....	.01

Chapitre I : LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS

I.1. Les métaux lourds et leurs effets dans l'environnement.....	03
I.1.1. Généralités sur les métaux lourds.....	03
I.1.2. La toxicité des métaux lourds.....	03
I.1.3. Effet des métaux lourds sue la santé et l'environneme.:.....	04
I.1.3.a. Les effets sur la santé.....	04
I.1.3.b. Les effets sur l'environnement.....	04
I.2. Généralité sur les capteurs.....	04
I.2.1. Définition et principe de fonctionnement.....	04
I.2.2. Caractéristiques d'un capteur.....	05
I.2.3. Grandeurs d'influence.....	06
I.2.4. Structure d'un capteur.....	06
I.2.5. Propriétés d'un capteur.....	07
I.2.6. Différents types d'un captures.....	09
I.1.6.1 Capteurs actifs	09
I.1.6.2. Capteurs passifs.....	10
I.2.7. Domaine d'application des capteurs.....	12
I.3. Les capteurs chimiques et biochimiques.....	13
I.3.1.Définition.....	13
I.3.2. La couche sensible	13
I.3.3. Méthodes de transduction	13
I.3.4.Transducteur optique	14
I.3.5.Transducteur mécaniques.....	14

I.3.6.transducteurs électrochimique.....	14
I.4. Capteurs électrochimiques.....	15
I.4.1. Rappel électrochimique.....	15
I.4.1.2.Objet de l'électrochimie	15
I.4.1.3. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimique.....	15
I.4.1.4. Interface à l'équilibre et loi de Nernst	16
I.4.1.5. Cinétique électrochimique	17
I.4.1.6. Courants faradiques.....	18
I.4.2. Classification des capteurs électrochimiques	19
I.4.2.1. Principe.....	20
I.4.2.2. Les capteurs ampérométriques.....	20
I.4.2.3. Les capteurs conductimétriques.....	20
I.4.3. Capteurs potentiométriques.....	21
I.4.3.1. Capteurs potentiométriques à base de membrane polymère.....	21
I.4.3.2. Capteurs potentiométriques à base de membrane solide cristallisée	21
I.4.3.3. Capteurs potentiométriques à base de membrane vitreuse.....	22
I.4.4. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques.....	22
I.4.4.1. Sensibilité.....	22
I.4.4.2. Limites d'utilisation.....	23
I.4.4.3. Reproductibilité.....	24
I.4.4.4. Sélectivité.....	24
Conclusion.....	26

Chapitre II : PRÉSENTATION DES TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

Introduction.....	28
II.1. Montage électrochimique	28
II.1.1. Potentiostat (galvanostat)	28
II.1.2. Micro-ordinateur	29
II.1.3. Principe d'une cellule à trois électrodes.....	29
II.2. Les techniques électrochimiques appliquées aux capteurs.....	30
II.2.1. La voltamétrie cyclique.....	30
II.2.1. 1. Principe	30

II.2.1. 2. Application	32
II.2.1. 3. Avantages de la voltampérométrie.....	32
II.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimiq.....	33
II.2.2. 1. Généralités.....	33
II.2.2. 2. Théorie	34
II.2.2. 3. Equilibre du système.....	35
II.2.2. 4. L'impédance de différents phénomènes électrochimique	37
II.2.2. 5. Modélisation de l'impédance	38
II.2.2. 6. Avantages de la méthode	39
Conclusion.....	39

CHAPITRE III : PARTIE PRATIQUE (SYNTHÈSE EXPERIMENTALE)

Introduction	40
Travail 01 :	41
L'élaboration d'un nouveau capteur sélectif au cadmium à base d'électrode de carbone modifiée par des nanoparticules d'or (AuNPs) et nanotubes de carbone (CNT)	
Travail 02:	48
Elaboration d'un capteur électrochimique d'or pour la détection du Cadmium (Cd^{2+})	
Travail 03 :	50
Elaboration d'un capteur d'or pour la détection des ions de cobalt	
Travail 04:	53
Élaboration d'un nouveau capteur à base d'ionophore sélectif la détection Des ions Fe^{3+} dans l'eau.	
Travail 05 :	56
Elaboration d'un capteur électrochimique d'Or modifié pour la détection du Cuivre (Cu^{+2})	
Travail 06:	59
Elaboration d'un capteur chimique à base de carbone pour la détection du Cadmium (Cd^{+2})	
Travail 07 :	62
ETUDE DE CAPTEURS CHIMIQUES SELECTIFS POUR LA DETECTION DE FER.	

CONCLUSION

CONCLUSION.....	65
Résumé.....	66
Abstract.....	67
Résumé à arabe.....	A
La bibliographie.....	A

Liste des tableaux

Tableau I.1 Exemples de capteurs a.....	10
Tableau 1.2 Exemples de capteurs passives.....	12

Liste des figures

Figure I.1. Principed'un cap.....	05
Figure I.2. Structured'un capte.....	07
Figure I.3. Caractéristique de transfert.....	08
Figure I.4. Caractéristique de transfert d'un capteur analogique.....	08
Figure I.5. Caractéristique de transfert d'un capteur numérique.....	08
Figure I.6. principe d'un capteur actif.....	09
Figure I.7. Principe d'un capteur passif.....	11
Figure I.8. Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur.....	12
Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.. 9. Différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	18
Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.. 10. Schéma de principe des mesures conductimétrique : Transfert d'électron, migration d'ions.....	19
Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.. 11. Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.....	20
Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.. 12. Détermination expérimentale de la limite de détection d'un capteur sensible à un cation monovalent.....	23
Figure II.1 Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.....	28
Figure II.2 potentiostat/galvanostat.....	29
Figure II.3. Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.....	30
Figure II.4. (a) Voltamogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution;(b) Forme du potentiel imposé par voltamétrie cyclique $E = f(t)$	31
Figure II.5. Principe de la détection impédancemétrique.....	33
Figure II.6. Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions	35

Figure II.7. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....36

Figure II.8. Structure de la double couche.....38

Figure II.9. Circuit équivalent de Randles.....39

Listes des Acronymes et Symboles

Acronymes

THF Tétrahydrofuranne

PVC polyvinyle chlorure

DBP Dibutylphtalate

PBS phosphate buffer saline

SIE spectroscopie d'impédance électrochimique

ENH Électrode Normale à Hydrogène

ECS Électrode de référence au calomel

MSDI Moléculaire Semiconductor-Doped Insulator Heterojunction

ADN Acide Désoxyribonucléique.

PBS phosphate buffer saline

Listes des Acronymes et Symboles

Symboles

A	Aire de l'électrode
C	Concentration de l'espèce en solution
Cdl	Capacité double couche
C_{Ox}	Concentrations des espèces en solution
C_{red}	Concentrations espèces réduites en solution
E₀	Potentiel standard
E_{eq}	Potentiel d'équilibre
F	Constante de Faraday
I	Intensité du courant
I_c	Courant capacitive
I	Courant faradique
R_s	Résistance d'électrolyte
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
R_{sol}	Résistance de solution
Z	Impédance
j	Nombre complexe
ω	Pulsation
Z_{img}	Impédance imaginaire
Z_{re}	Impédance réelle.

A decorative border made of black and white scrollwork, featuring intricate flourishes and a central horizontal band with a scalloped edge. The border frames the central text.

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux lourds sont rejetés dans l'environnement principalement par les activités industrielles et sont connus pour être un poison métabolique général et un inhibiteur d'enzymes. Beaucoup de ces métaux (par exemple, Hg (II), Cu (II), Cd (II), Pb (II), Cr (VI)) sont cancérigènes et sont impliqués dans de nombreuses maladies dont la maladie de Parkinson, l'Alzheimer, les troubles du développement et l'échec de nombreux organes, même lorsqu'ils sont trouvés à l'état de traces [1, 2].

La contamination de l'environnement par les métaux toxiques est actuellement un problème majeur. Les grandes concentrations de ces ions peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes vivants [3]. En effet, de grandes quantités de métaux lourds arrivent dans l'environnement via l'industrie métallurgique, la combustion du charbon ou les hydrocarbures des pots d'échappement. Ils peuvent entrer facilement dans la chaîne alimentaire à travers diverses voies. Leur exposition à long terme dans l'environnement peut causer des effets toxiques et progressifs [4].

En conséquence l'élaboration de méthodes fiables pour détecter et éliminer ces métaux est d'une importance capitale. Cependant leur détection directe dans des échantillons est une tâche difficile. Les restrictions principales viennent de la complexité de leur matrice et de leurs très faibles concentrations, souvent en dessous de la limite de détection des techniques disponibles.

Les méthodes classiques de détection des métaux lourds sont fondées sur l'analyse physicochimique, telles la chromatographie ou la spectrométrie : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, GC-MS), chromatographie liquide à haute performance (HPLC), spectrométrie d'absorption atomique (SAA), etc. Ces méthodes fournissent une information très fine et complète, mais elles présentent des contraintes importantes en termes de complexité et de durée d'analyse (échantillonnage, préparation, étalonnage, etc.). C'est la raison pour laquelle des recherches visent le développement d'une technologie simple, économique, rapide et fiable, utilisable pour la détection sur site, afin de fournir des données sur la présence des métaux dans l'environnement.

C'est pour cela, on choisit les méthodes électrochimiques. Ils offrent des alternatives intéressantes en termes de sensibilité élevée, de sélectivité vis-à-vis des espèces électroactives, de large domaine linéaire, d'instrumentation portable et à faible coût. Depuis une trentaine d'années, ils font face à l'avènement des capteurs chimiques Appelés plus couramment micro capteurs [5].

Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal (bio) chimique en un signal électrique facilement exploitable.

Ils sont pour la plupart issus des techniques de la microélectronique. Ils sont en général constitués d'une partie sélective (couche sensible), et d'un système transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible.

Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment le traitement électrique des signaux.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré aux métaux lourds en tant que polluants et à leur impact sur l'environnement. Nous avons présenté l'état de l'art sur les capteurs chimiques et les biocapteurs restreints au transport électrochimique.

Le deuxième chapitre contient la présentation du principe physique des différentes techniques expérimentales utilisées pour le développement des différents capteurs : les techniques électrochimiques (la spectroscopie d'impédance (EIS) et la voltammétrie cyclique), utilisées pour la conception des capteurs développés ont été discutées

Enfin, le dernier chapitre, on été faire une synthèse bibliographie sur Travaux antérieurs d'étudiants de la Faculté des sciences et de la technologie.

Nous finirons bien entendu ce manuscrit par une conclusion générale avec des perspectives.

A decorative border made of black scrollwork and flourishes, framing the central text. The border consists of a top horizontal scroll, two vertical scrolls on the left and right sides, and a bottom horizontal scroll with a scalloped edge.

CHAPITRE I :
LES METAUX LOURDS
ET LES
CAPTEURS BIOCAPTEU

Introduction

Les éléments métalliques et leurs dérivés organiques sont pour certains très dangereux parce que potentiellement toxiques, non-biodégradables et bio-accumulables dans les chaînes alimentaires. L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu sur les métaux lourds et le métal à détecter et de développer les dernières découvertes des capteurs chimiques et biologiques afin de mettre en évidence les motivations des différents travaux de recherche en relation avec ces capteurs, aussi de les présenter en expliquant le principe de mise en œuvre ainsi que le mode de fonctionnement

I.1. Les métaux lourds et leurs effets dans l'environnement:

I.1.1. Généralités sur les métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologique [6].

Les métaux lourds, comprennent non seulement les métaux présents à l'état de trace (cadmium, cuivre, mercure, plomb, etc.), mais aussi des éléments non-métalliques, comme l'arsenic, le fluor... La plupart d'entre eux, les oligoéléments, sont nécessaires à la vie en faible dose. Ils peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas, comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb). Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et ont des effets toxiques à court et long terme. Certains, comme le cadmium, le chrome et le plomb, sont cancérigènes [7].

I.1.2. La toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds sont toxiques à cause de leur :

- non-dégradabilité et donc leur persistance dans les milieux ;
- leur toxicité à faible concentration ;
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [8].

I.1. 3. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

I.1. 3.a. Les effets sur la santé

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations. Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement [9].

I.1. 3.b. Les effets sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bio-accumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS [10].

I.2. Généralité sur les capteurs

I.2.1. Définition et principe de fonctionnement

Un capteur est un dispositif qui sous l'effet d'une grandeur physique que l'on souhaite connaître et caractériser délivre une grandeur physique exploitable (signal électrique par exemple). On parle aussi de transducteur (**figure I.1**), puisque la grandeur physique d'entrée est généralement transformée en une autre grandeur physique de sortie comme un signal électrique tel qu'un courant, une tension, une charge, une impédance, etc... [11]. Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation.

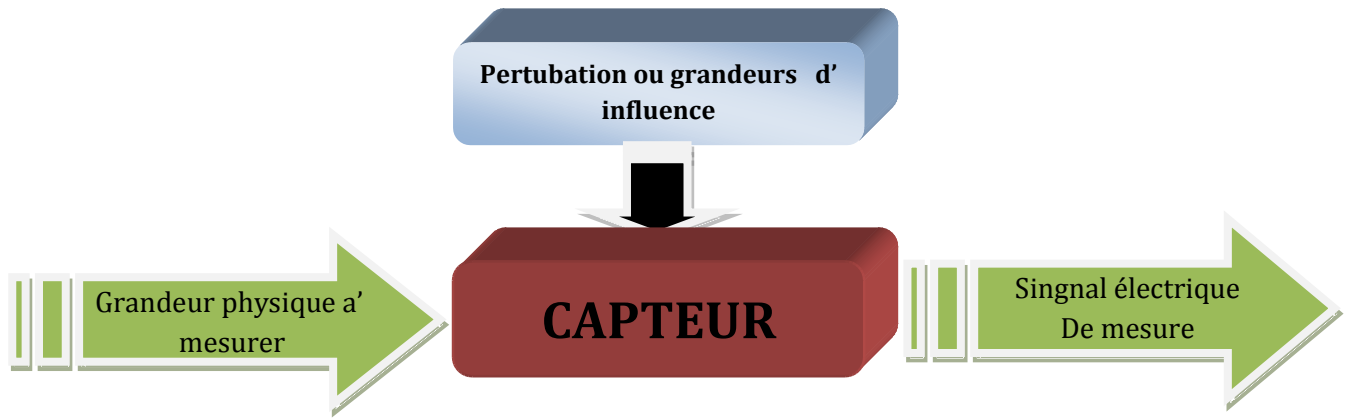


Figure I.1. Principe d'un capteur [11].

I.2.2. Les caractéristiques d'un capteur

Il existe un certain nombre de caractères communs à tous les capteurs lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement donné.

- a)- La sensibilité : elle change dans un signal mesuré par unité de concentration.
- b)- La limite de détection : la valeur la plus basse de concentration qui peut être détectée par un capteur, dans des conditions définies.
- c)- La gamme dynamique : la gamme de concentration entre la limite de détection et la valeur de concentration supérieure.
- d)- La sélectivité : la réponse d'un capteur chimique est liée à l'espèce à détecter, la modification du signal de sortie peut être introduite par la détection d'autres espèces chimiques.
- e)-Le temps de réponse : c'est le temps nécessaire pour que le signal de sortie soit stable pour une nouvelle valeur de concentration après la modification de la concentration initiale.
- f)-La stabilité : c'est la capacité d'un capteur pour maintenir ses performances pendant un certain temps lors d'une exécution.
- d)-Linéarité : Un capteur est dit linéaire s'il présente la même sensibilité sur toute l'étendue de sa plage d'emploi.
- e)-Réversibilité : Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation.

g)-Fiabilité: La fiabilité est définie comme la capacité d'un capteur fonctionnant correctement, c'est-à-dire, à fournir des données avec une précision annoncée.

h)- Autonomes : c'est-à-dire sa durée maximale de fonctionnement continu sans intervention humaine et sa capacité d'auto entretien.

Un capteur doit être rapide, il doit donner une réponse en temps réel, chaque essai doit être reproductible et facile à calibrer, il doit être robuste et résister aux changements de température, pH, force ionique. De plus son utilisation doit être simple, requérant un minimum de technicité [12].

I.2.3. Grandeurs d'influence [13]

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs étrangères qui, selon leur nature et leur importance, peuvent provoqué des perturbations' sur le capteur. C'est donc une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie.

Les principales grandeurs d'influence sont :

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;
 - Les champs magnétiques variables ou statiques ;
 - La tension d'alimentation.

I.2.4. Structure d'un capteur

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous (**figure I.2**)

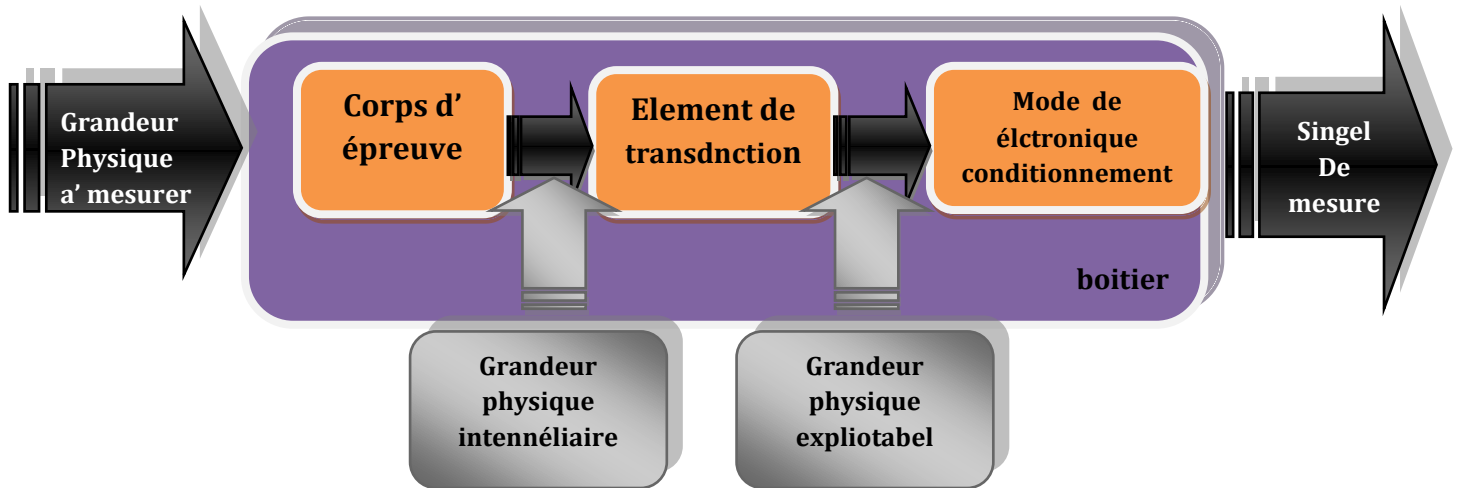


Figure I.2. Structure d'un capteur.

- a. Le corps d'épreuve :** Le corps d'épreuve est un élément sensible qui réagit à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable.
- b. Le transducteur :** Le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.
- c. Le boîtier :** Le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.
- d. L'électronique : de conditionnement:** C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique [14].

I.2.5. Propriétés d'un capteur

La résistance aux différents types d'environnement (pression, humidité, fluides corrosifs, chocs, vibrations) auquel le capteur va être soumis durant sa durée de vie. L'étendue ou la plage de la mesure est l'intervalle de valeur d'entrée dans laquelle il fonctionne correctement.

La caractéristique entrée-sortie est la fonction de transfert ou son graphe qui associe le signal à la grandeur physique. Le signal fourni, information image, peut être de nature différent selon le nombre de valeur qu'il peut prendre dans son intervalle :

• **logique** : deux valeurs possibles (0=faux ou 1=vrai), aussi désigné tout ou rien (TOR), logique, binaire. On parle alors de détecteurs qui sont utilisés dans les automatismes séquentiels. Les plus triviaux étant les interrupteurs et boutons-poussoirs [15].

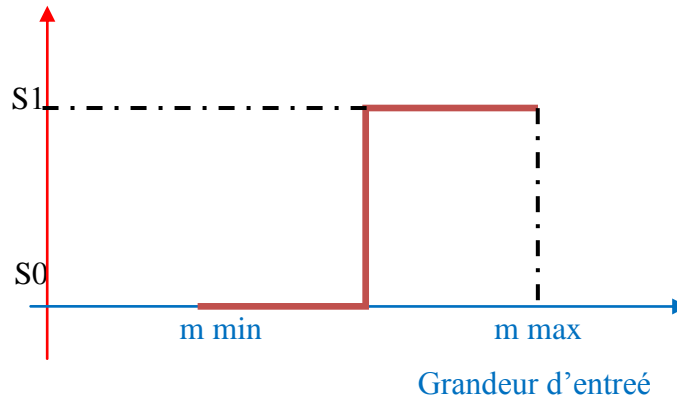


Figure I.3. Caractéristique de transfert.

Domaine d'utilisation des capteurs TOR :

- ✓ Détection de la présence, d'un passage
- ✓ Détection d'un seuil de T° (Thermostat), d'un seuil de pression (Pressostat) [16].

• **analogique** : le signal peut prendre toutes (donc une infinité) de valeurs de son intervalle [17 ,18].

• **numérique** : nombre fini de valeur (2^n valeurs pour un nombre codé sur n bits)

La sortie du capteur à 0%, ne correspond pas forcément à une valeur 0 de la grandeur mesurée, c'est ce qu'on appelle le décalage de zéro (offset). La sensibilité S est le rapport (autour d'une valeur de la grandeur mesurée) de la variation du signal de sortie par rapport à la [19]:

$$S = \frac{Dis}{D\grave{e}}$$

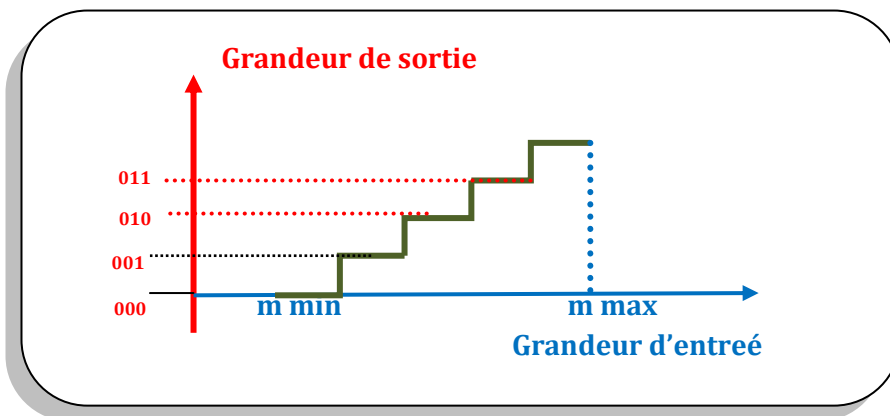


Figure I.4. Caractéristique de transfert d'un capteur numérique.

Domaines d'utilisation des capteurs NUMERIQUES :

- ✓ Détection en continu d'une grandeur (T° , Pression, Niveau, Tension, Force, Luminosité, Couleur,...) [20].

Ce type de capteurs fonctionne en générateur, dont une partie de l'énergie physique prélevée sur la mesure est transformée directement en énergie électrique qui constitue le signal de sortie (tension ou courant).

Les Principes physiques mis en jeu sont présentés ci-dessous (**tableau I.2**) [21].



Figure I.5. principe d'un capteur actif.

Cette énergie étant généralement faible, les capteurs nécessitent tout de même l'utilisation d'amplificateurs.

- **Capteurs à effet photoélectrique ou photovoltaïque** : basés sur la libération de charges électriques dans la matière sous l'influence d'un rayonnement lumineux, ou plus généralement d'une onde électromagnétique. Exemple : mesure de lumière (capteur CCD, photodiode).
- **Capteurs à effet thermoélectriques** : basés sur la création d'une tension à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température. Exemple : mesure de température (thermocouple).
- **Capteurs à effet piézoélectrique** : l'application d'une contrainte mécanique à certains matériaux dits piézoélectriques (le quartz par exemple) entraîne l'apparition d'une tension entre leurs faces opposées. Exemple : mesure d'effort, d'accélération (accéléromètre).
- **Capteur à effet d'induction électromagnétique** : La variation du flux d'induction magnétique dans un circuit électrique induit une tension électrique aux bornes de ce circuit. Exemple : détection de passage d'un objet métallique (détecteur inductif, capteur d'ABS pour automobile).

• **Capteur à effet Hall** : Un champ magnétique B et un courant électrique I créent dans un matériau semi-conducteur une tension proportionnelle à B et à I . Exemple : mesure de courant (pince ampérométrique) [22].

Tableau I.2 Exemples de capteurs actifs.

Grandeur Physique à Mesurer	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectricité	Tension
Température	Pyroélectricité	Charge
Flux de rayonnement Optique	Photoémission	Courant
Flux de rayonnement Optique	Effet photovoltaïque	Tension
Flux de rayonnement Optique	Effet photoélectrique	Tension
Force ou pression	Piézoélectricité	Charge
Accélération ou vitesse	Induction Electromagnétique	Tension
Position (aimant) ou Courant	Effet Hall	Tension

I.2.6.2. Capteurs passifs

Les capteurs passifs sont des dispositifs qui ne possèdent pas de source d'énergie embarquée et présentent l'avantage d'être facilement intégrables. Ce type de capteur est utilisé dans des applications spécifiques (surveillance environnementale, des instruments de suivis spatial et aéronautique, des applications liées à la santé) qui nécessitent des unités de mesure miniatures, passives, de grande précision et fiables [23].

Le tableau I.3 résume, en fonction du mesura, les matériaux et les effets utilisés pour réaliser la mesure.

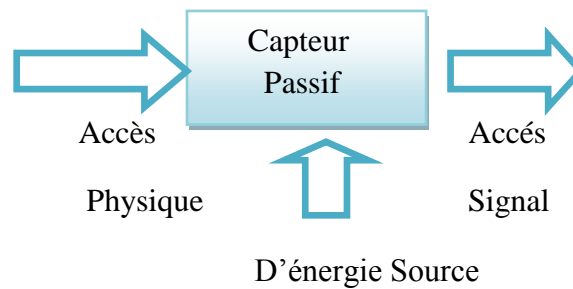


Figure I.7. Principe d'un capteur passif.

• **Capteurs résistifs** : R varie avec la grandeur physique :

- mesure de température par résistance à fil de platine (sonde Pt100), thermistance (CTN, CTP) ;
- mesure d'effort par jauge de contrainte ;
- mesure d'intensité lumineuse par photorésistance (cf. Somfy).

• **Capteurs inductifs** : L varie avec la grandeur physique :

- mesure de déplacement par inductance variable (Transformateur Différentiel Linéaire LVDT) ;
- mesure d'effort par capteur magnéto-élastique.

• **Capteurs capacitifs** : C varie avec la grandeur physique :

- mesure de déplacement et de position : l'objet dont on veut mesurer le déplacement se déplace avec une armature du condensateur
- mesure de niveau : la présence de liquide modifie la valeur de la capacité [24].

Tableau 1.3 Exemples de capteurs passifs.

Mesurande	Effet utilise (Grandeur de sortie)	Matériaux
Température	Résistivité	platine, Nickel, cuivre, semi- conducteurs
Très basse température	Constante diélectrique	Verre
Flux optique	Résistivité	Semi-conducteur
Déformation	Résistivité	Alliages de Nickel
Déformation	Perméabilité	ferromagnétiques Alliages
Position	Résistivité	Magnétorésistances: Bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité	Chlorure de lithium

I.2.7. Domaine d'application des capteurs

Utilité dans les domaines suivants :

- L'environnement (analyses d'effluents et de milieux naturels, liquides ou gazeux), pour mesurer la demande biologique en oxygène, la teneur en matières organiques et organophosphorées, le pouvoir oxydant, le pH des effluents...
- Le secteur automobile avec le contrôle de la combustion (teneur en oxygène et en gaz polluants dans les pots d'échappement), de l'habitacle (teneur en COx), de la charge des batteries...
- L'agroalimentaire (procédés et qualité des produits) par analyse du glucose (fraîcheur de la viande), du lactate (produits laitiers), de l'inose et l'hypoxanthine (fraîcheur des poissons), de la pénicilline, du glucose et de CO₂ dans le suivi de la fermentation, du saccharose dans la fabrication des confitures, de l'éthanol dans les boissons alcoolisées...
- L'agriculture : analyse des sols et des eaux d'irrigation
- Le biomédical (diagnostic, surveillance par exemple lors des anesthésies) pour l'analyse du glucose, de l'urée, du cholestérol, des ions minéraux, du pH, de p(O₂) du sang...

- La domotique pour la surveillance de fuites de gaz et émanations toxiques, la dureté de l'eau, le contrôle des cuissons et l'optimisation de la combustion au niveau des chaudières domestiques... [25].

I. 3. Les capteurs chimiques et biochimiques

I.3.1. Définition

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche chimiosélective ou biosélective chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte), et un transducteur, représentant le mode de détection, joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques entre le biorécepteur et la substance cible en un signal électrique ou optique [26].

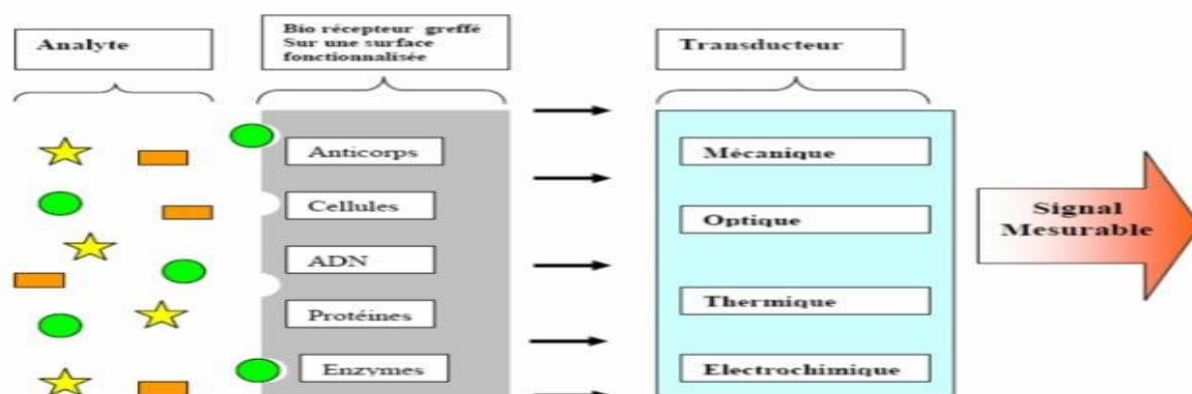


Figure I.8. Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur

I.3.2. La couche sensible

C'est la surface sur laquelle le récepteur est immobilisé. Cette couche peut être constituée selon le cas d'oxyde, de nitrure de silicium, de verre, de tantale... Elle peut aussi jouer le rôle de récepteur principalement dans le cadre de la détection d'espèces chimiques. Dans ce cas, il se produit une adsorption entre la couche sensible et l'analyte [27].

I.3.3. Méthodes de transduction

Dans le domaine des biocapteurs, différents systèmes de transduction, basés sur des principes différents, sont généralement utilisés afin de transformer la reconnaissance moléculaire issue d'une

interaction entre un analyte et le biorécepteur en un signal électrique exploitable. Le type de transducteur est choisi selon les modifications biochimiques générées par le biorécepteur. L'adéquation entre ces deux entités permet d'obtenir un signal sensible, facilement exploitable et avec un bruit de fond minimal ce qui assure un meilleur seuil de détection et améliore ainsi l'efficacité du biocapteur [28]. La nature du transducteur sert souvent de base pour la classification des différents biocapteurs. De nombreux transducteurs ont été employés pour développer les biocapteurs, notamment les transducteurs optiques, thermiques, mécaniques et électrochimiques.

I.3.4. Transducteur optique

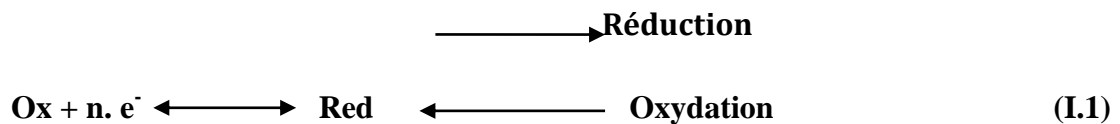
Une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les biocapteurs grâce à ces techniques de transduction telles que l'ellipsométrie, l'interférométrie, la spectroscopie par diffraction ou par des miroirs résonants ou encore par résonance de plasmons de surface (SPR). Une reconnaissance biologique est déterminée par une variation d'indice de réfraction, par des propriétés d'absorbance des analytes ou par changement optochimique de la zone de transduction [29].

I.3.5. Transducteurs mécaniques

Les méthodes de transduction mécanique sont principalement basées sur la génération et la détection d'ondes mécaniques ou acoustiques. De nombreuses investigations sont apparues récemment avec le développement des microsystèmes. En effet, la réduction en taille, nous le verrons, va dans le sens d'une augmentation de la sensibilité, car le rapport surface/volume augmentant, les phénomènes situés en surface ont tendance à devenir prépondérants [30].

I.3.6. Transducteurs électrochimique

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [31]. Les transducteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité) [32]. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique (l'oxydoréduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant [33] :



I.4. Capteurs électrochimiques

I.4.1. Rappel électrochimique

I.4.1.1. Définition

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique.

I.4.1.2. Objet de l'électrochimie

L'électrochimie étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique.

On distingue deux systèmes importants :

Les piles ou cellules galvaniques : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.

Les électrolyseurs : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

Un système électrochimique (pile ou électrolyseur) est composé de deux électrodes (milieu à conduction électronique) plongeant dans un milieu électrolytique (milieu à conduction ionique) contenant éventuellement : diaphragme, membrane semi-perméable, membrane échangeuse d'ions.

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-solution et on distingue :

- **Les processus faradiques** : ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.
- **Les processus non faradiques** : ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal-solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge.

I.4.1.3. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques :

Dans toutes les cellules électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation à l'autre.

Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est toujours appelée **ANODE** et l'électrode où se produit la réduction sera toujours appelée **CATHODE**. Ainsi, on parlera **d'oxydation anodique et de réduction cathodique**.

Les électrons quittent l'anode et circulent dans le circuit électrique extérieur pour atteindre la cathode. Le nombre d'électrons libérés à l'anode doit toujours être égal au nombre d'électrons consommés à la cathode.

Dans le circuit électrique extérieur, le courant circule toujours du + au - selon la convention des électriciens et les électrons circulent en sens inverse.

On verra dans la suite que l'anode et la cathode peuvent avoir des signes différents suivant que l'on considère une **pile** ou un **électrolyseur**.

L'anode et la cathode sont en réalité assimilables à des réactifs dont on peut régler la force très facilement; c'est une caractéristique importante de l'électrochimie.

La cathode se comporte comme un réducteur très puissant, ainsi lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, on fait passer des électrons à l'interface électrode-électrolyte et ces derniers peuvent réaliser une réduction déterminée.

Une anode se comporte comme un oxydant très puissant et lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, des électrons sont arrachés aux composés et aux ions situés à proximité de l'anode; les réactions dépendent bien sûr du milieu électrolytique dans lequel on travaille.

I.4.1.3. Interface à l'équilibre et loi de Nernst

Un système électrochimique ou couple oxydo-réducteur (couple redox) est constitué d'un oxydant (Ox) et d'un réducteur (Red) et est le siège d'une réaction de transfert d'un ou plusieurs électrons :



Ainsi, un oxydant est défini comme une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons et un réducteur comme une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

A chaque couple est associé un potentiel d'équilibre (Eeq) défini par la loi de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

Avec :

E : potentiel de l'électrode (volt).

E_{eq} : potentiel standard.

n: nombre de charge de l'espèce.

R : constante des gaz parfaits (R= 8,314 J.K-1.mol-1).

T : température (en kelvin « K »).

F : constante de Faraday (F = 96500 C.mol-1).

a_{red(ox)} : activité du réducteur (oxydant).

En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électroactives en solution (C_{sollOx} et C_{sollred}) et non plus les activités.

L'équation (1.4) devient alors :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left(\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \right) \quad (1.4)$$

C_{ox} et C_{red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

La relation de Nernst, à 25°C, s'écrit alors :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{,059}{n} \log \left(\frac{[\text{ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (1.5)$$

I.4.1.5. Cinétique électrochimique

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électroactive est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la « **Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. » Outre le transfert de charge, le transport de matière doit

être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution de Ox et Red.

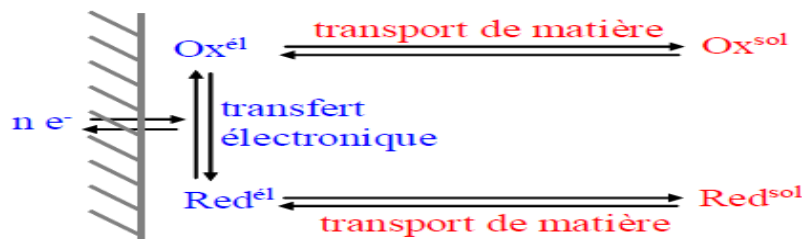


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..9. Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

Il existe trois modes de transport de matière :

- **la diffusion** : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- **la convection** : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante)
- **la migration** : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes.

Comme tout processus global décomposé en étapes consécutives, la vitesse globale est égale à la vitesse de l'étape la plus lente. Toute étape rapide précédant une étape lente est supposée être dans un état de quasi-équilibre. Il faut donc considérer la vitesse de transfert de charge ainsi que la cinétique de transport de matière et déterminer l'étape la plus lente.

I.4.1.6. Courants faradiques

Ils sont issus d'une réaction d'oxydoréduction à l'interface électrode/solution et sont représentatifs du transfert de charge régi par la loi de Faraday. Cette loi relie la quantité d'espèces chimiques transformées par la réaction et la charge électrique totale échangée entre les deux phases:

$$Q = It = nFN \quad (1.6)$$

Où :

Q est la charge totale (en Coulombs).

F la constante de Faraday.

N le nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode (mol).

Le courant d'intensité I peut être exprimé par:

$$I = nFA \frac{dN_s}{dt} \quad (1.7)$$

Où :

A c'est l'aire de l'électrode.

Ns le nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode par unité de surface ($N_s=N/A$).

Ainsi, la mesure du courant est une mesure directe de la vitesse de réactions mise en jeu.

I.4.2. Classification des capteurs électrochimiques

I.4.2.1. Principe

Tous les capteurs électrochimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique en signal détectable, un matériau de détection sensible à l'espèce chimique recherchée (ions, ...)

Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont: les capteurs potentiométriques, conductimétrique et ampérométriques, les capteurs chimiques à base de fibres optiques [34].

I.4.2.2. Les capteurs ampérométriques

Les méthodes ampérométriques exploitent des réactions d'oxydoréduction qui engendrent par l'application d'un potentiel spécifique de l'espèce électroactive, des échanges d'électrons entre un métal d'électrode et une solution. Le courant électrique induit par ces réactions chimiques est appelé "courant faradique" et dépend linéairement de la concentration de la cible dans l'analyte. Dans le cas des biocapteurs ampérométriques, les éléments de reconnaissance biologique qui réagissent sélectivement avec l'analyte d'intérêt sont principalement des réactions enzymatiques ou des mécanismes anticorps-antigène (biomolécules) [35]. Historiquement, nous pouvons distinguer trois générations de biocapteurs ampérométriques basés sur des réactions enzymatiques, définies selon les différents mécanismes liés au transport électronique [36]. Les biocapteurs de première génération sont basés sur l'électroactivité du substrat (ou produit) enzymatique. Ceux de deuxième génération utilisent des médiateurs redox, libres ou immobilisés sur la biomolécule. Enfin, la

troisième génération est basée sur un principe de transfert électronique direct entre la biomolécule redox et la surface de l'électrode [37].

I.4.2.3. Les capteurs conductimétriques

La mesure de la résistance d'une solution permet la déduction de la concentration de charges entre deux électrodes. La conductance d'une cellule de conductivité « **Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..3 » est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule:

$$G = k \frac{A}{l} \quad (1.8)$$

Ou :

G est la conductance (S).

K la conductance spécifique du corps (S/cm).

A la surface de sa section (cm²) et l sa longueur (cm).

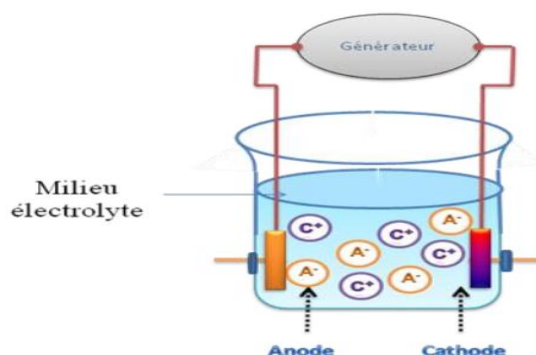


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..10. Schéma de principe des mesures conductimétrique : Transfert d'électron, migration d'ions.

La conductance de cellule est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte dans laquelle elle est plongée. Un étalonnage préalable dans une solution de concentration connue est nécessaire. Les mesures sont effectuées à courant alternatif afin d'éviter des variations de résistance engendrées par la polarisation des électrodes à courant continu.

Dans un cas général, pour un électrolyte asymétrique (cas de fluides complexes), cette technique ne possède aucune sélectivité. C'est pourquoi elle est utilisée en conjonction avec des techniques de séparation, comme la chromatographie liquide à haute performance.

Notre travail porte sur la mise au point de capteurs potentiométriques. Nous allons les décrire plus en détails dans ce qui suit.

I.4.3. Capteurs potentiométriques

Le fonctionnement des capteurs potentiométriques est basé sur la mesure d'une différence de potentiel entre l'électrode sélective et une électrode de référence disposées dans la solution à analyser

« **Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..11. ». Au cours d'une fluctuation d'activité de l'espèce à détecter, l'interface membrane solution est le siège de phénomènes interfaciaux. Il s'établit consécutivement à ces phénomènes un équilibre de potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface.

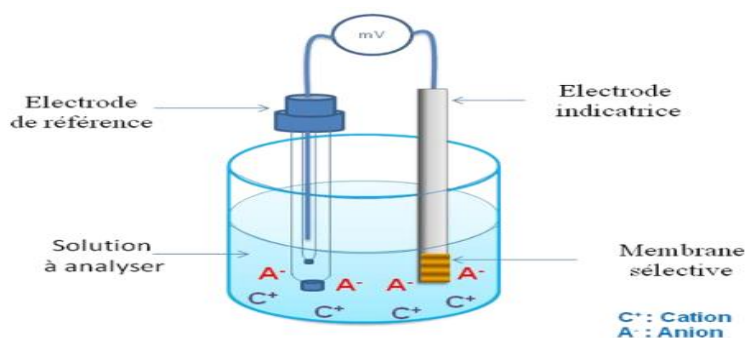


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..11. Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.

Les capteurs potentiométriques peuvent se distinguer également par la nature de la membrane ionosensible. Les membranes sont classées en trois groupes

I.4.3.1. Capteurs potentiométriques à base de membrane polymère

Ces membranes sont constituées de polymères permettant la reconnaissance de l'espèce à détecter. Les polymères les plus utilisés sont le polychlorure de vinyle [38], les polysiloxanes [39, 40], et le polyuréthane [41].

I.4.3.2. Capteurs potentiométriques à base de membrane solide cristallisée

Ces membranes regroupent :

Les membranes polycristallines : Ces membranes à base de matériaux peu solubles, sont généralement obtenues sous forme de pastilles. Les matériaux sensibles sont par exemple des mélanges $Ag_2S - AgX$, avec $X = Cl, Br, I$ respectivement sensibles aux ions Br^- , Cl^- , I^- [42].

Les membranes monocristallines : le matériau ionosensible est un monocristal. On peut citer à titre d'exemple les monocristaux à base de fluorure tel que LaF_3 et CaF_2 pour la détection des ions F^- [43].

Les membranes à base de céramiques conductrices : ces membranes sensibles sont conductrices par l'espèce à détecter. L'exemple le plus connu est celui des capteurs à base de NASICON pour la détection des ions Na^+ [44].

I.4.3.3. Capteurs potentiométriques à base de membrane vitreuse

Les membranes vitreuses ionosensibles peuvent être des verres oxydes ou des verres chalcogénures.

Les membranes vitreuse oxyde sont généralement des aluminosilicates possédant une conductivité ionique. L'exemple le plus connu est l'électrode pH où le verre est un aluminosilicate complexe conducteur par les ions Li^+ .

Les verres chalcogénures sont surtout utilisés pour la détection des ions lourds en solution [45]. Leurs caractéristiques particulières leur confèrent une sensibilité et une sélectivité remarquables vis-à-vis de nombreux ions [46]. D'autre part leur stabilité chimique [47] et la possibilité d'adapter leur composition aux besoins expérimentaux fait des verres et des membranes chalcogénures en particulier des systèmes de choix pour des mesures in situ.

I.4.4. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques

I.4.4.1. Sensibilité

La réponse d'un capteur potentiométrique se traduit par une différence de potentiel entre deux électrodes : l'électrode de référence et l'électrode sensible à l'ion à détecter. Cette différence de

potentiel est fonction de l'activité des ions primaires en solution. La réponse du capteur présente dans le domaine des faibles concentrations une zone d'insensibilité pour laquelle le signal de sortie du capteur varie faiblement quelle que soit l'activité des ions considérés. La seconde zone est celle pour laquelle la réponse du capteur est proportionnelle au logarithme de l'activité ionique. Dans ce domaine de linéarité, la différence de potentiel mesurée et l'activité de l'espèce détectée sont reliées par la loi de Nernst [48]

Le facteur $2,3 \times \left(\frac{RT}{z_i F}\right)$ d'après la loi de Nernst est égal à 29,58 mV à 25°C lorsque l'ion considéré est un cation divalent. L'activité a_i de l'espèce ionique i est liée à la concentration C_i par le coefficient d'activité γ_i selon la relation [17] :

$$\alpha_i = \gamma_i C_i \quad (1.9)$$

Différentes formules donnent l'expression du coefficient d'activité en fonction de la force ionique de la solution. Ces équations montrent qu'en maintenant cette dernière constante on obtient un coefficient d'activité constant.

L'utilisation d'un électrolyte support en large excès permet de maintenir la force ionique constante au cours d'un étalonnage. Il est alors possible de corréler le signal de sortie du capteur à la concentration de l'espèce détectée. La force ionique (qui s'exprime en mol.L^{-1}) est donnée par la relation suivante [49] :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (1.10)$$

I.4.4.2. Limites d'utilisation

Les contraintes imposées à un capteur lors de son utilisation, peuvent entraîner une modification de sa réponse et dans certains cas, peuvent même conduire à une dégradation de la membrane sensible.

Les limites d'utilisation permettent de définir les conditions optimales de performance du capteur. Leur connaissance a une influence sur la durée de vie de l'électrode sélective. On définit ainsi pour un capteur donné des limites d'utilisation en termes de concentration de l'ion à détecter, de pH, de sélectivité, de température, etc.

La limite de détection est un paramètre important. Elle donne le seuil de concentration à partir duquel le capteur est sensible à l'ion que l'on souhaite analyser. Ce paramètre est déterminé

expérimentalement à partir de la courbe de variation du potentiel en fonction du logarithme de la concentration.

La première définition correspond à la concentration en ion définie par le point A de la figure 2. Ce point est situé sur l'extrapolation de la partie linéaire et à une distance $\alpha \log 2$ de la courbe donnant la réponse du capteur en fonction du logarithme de la concentration en ion métallique. On a :

$$\alpha = 2,3 \times \left(\frac{RT}{z_i F} \right) \quad (1.11)$$

La seconde définition définit le point B de la « **figure 1.12** » comme la limite de détection. C'est le point d'intersection de la partie Nernstienne de la courbe d'étalonnage et de l'asymptote horizontale passant par les premiers points de la courbe.

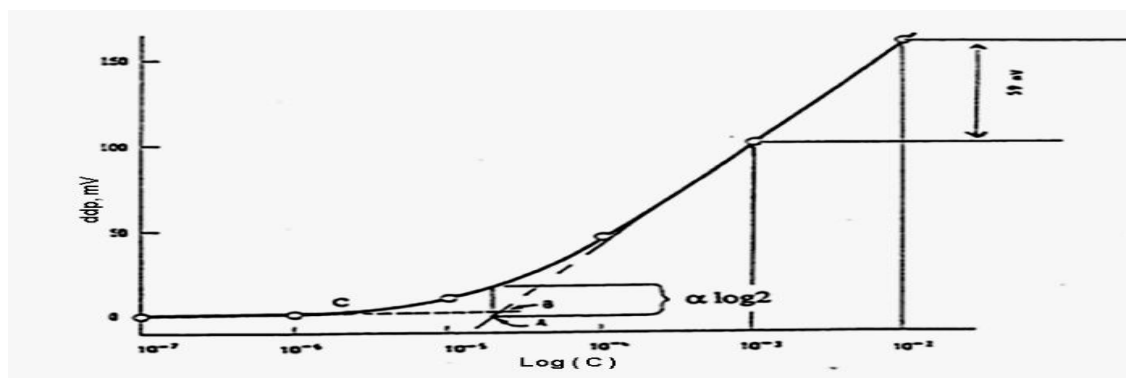


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..12. Détermination expérimentale de la limite de détection d'un capteur sensible à un cation monovalent

I.4.4.3. Reproductibilité

C'est l'aptitude du capteur à donner des résultats identiques lors de mesures réalisées dans des conditions similaires.

Les caractéristiques de réponse d'un capteur doivent être mesurées plusieurs fois de sorte à valider le capteur.

I.4.4.4. Sélectivité

La sélectivité traduit l'aptitude d'un capteur à répondre exclusivement à un type d'ions dans un milieu hétérogène. Ce paramètre est d'autant plus important que sur les sites pollués, de nombreuses espèces coexistent. Les systèmes ionosensibles présentent rarement une sélectivité parfaite, il est donc important d'identifier les espèces susceptibles d'interférer.

Le coefficient de sélectivité permet de quantifier l'intensité de l'interférence d'un ion donné avec la réponse aux ions primaires.

La loi de Nernst généralisée donnée par l'équation (1.11) [50], est utilisée pour la détermination du coefficient de sélectivité

$$E = E_0 \pm 2,3 \times \left(\frac{RT}{z_i F} \right) \text{Log} \left[\alpha_i + \sum_{j \neq i} K_{i,j} \times \alpha_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (1.12)$$

Avec :

α_i (j) : activité de l'ion primaire i (l'ion interférant j).

z_i (j) : charge de l'ion i (j).

$K_{i,j}$: coefficient de sélectivité de la membrane sensible à l'espèce i en présence de l'interférant j Deux types de méthodes sont utilisés pour déterminer le coefficient de sélectivité :

- La méthode des solutions séparées consiste à immerger successivement le capteur dans des solutions distinctes d'ions primaires et d'ions interférants.
- La méthode des solutions mixtes revient à étudier l'interférence dans une solution unique contenant les différents types d'ions.

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la détection du cuivre et du cadmium en solution. Avant de présenter nos résultats, il nous a semblé opportun de rappeler comment cet éléments se retrouve dans l'environnement et quelle en sont les conséquences

Conclusion

Au travers de ce chapitre, nous avons essayé de donner un aperçu général sur les métaux lourds, leurs risques pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement, ensuite nous avons donné des notions sur les capteurs et les biocapteurs, plus particulièrement, leur définition ainsi que les paramètres qui les caractérisent.

Tous les capteurs présentent, en général, deux parties distinctes : une première partie qui a pour rôle de détecter un événement et une deuxième partie qui a pour rôle de traduire l'événement en une grandeur généralement électrique.

Ces capteurs font actuellement l'objet de nombreuses recherches et développements dans le domaine de la biologie et de la médecine, et de nombreux nouveaux capteurs et les biocapteurs devraient être commercialisés dans les prochaines années.

A decorative border made of black and white line art scrollwork, featuring intricate flourishes and curves that frame the central text.

**CHAPITRE II:
TECHNIQUES
ELECTROCHIMIQUE**

Introduction

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, schématiquement, qu'elle étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries, capteurs), etc.

Dans ce chapitre nous décrirons la nature des électrodes et la cellule, utilisés et nous présenterons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont: la voltampérométrie cyclique (VC), et la spectroscopie d'impédance (SIE).

II.1. Montage électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique, et la voltamétrie cyclique sont basées sur le montage expérimental, Ce dernier est composé d'un potentiostat assisté par un ordinateur, et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes :

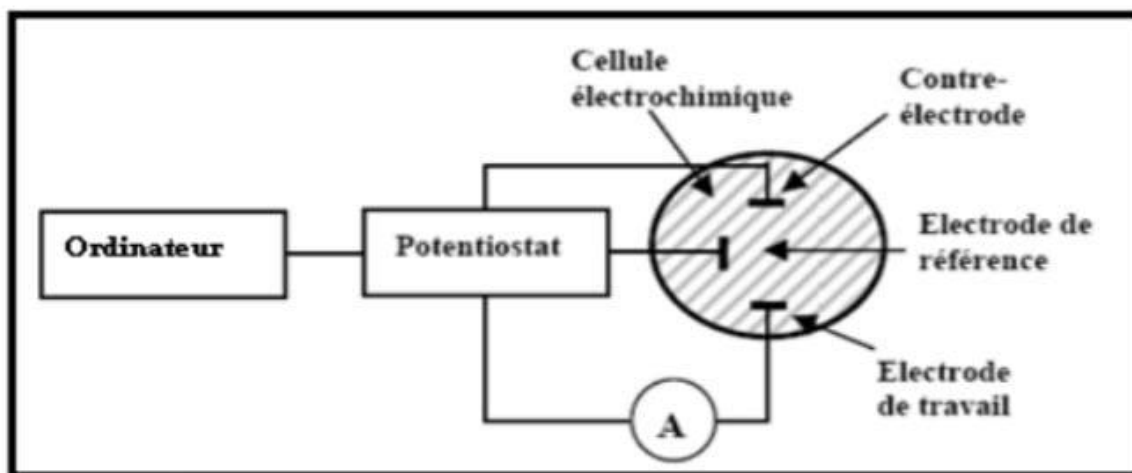


Figure II.1 Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.

II.1.1. Potentiostat (galvanostat)

Est un appareil électronique destiné à l'étude des phénomènes électrochimique (mesure la différence de potentiel entre les électrodes) à l'aide d'un logiciel de travail Ec-Lab. (Biologic VSP) (figure III.2)



Figure II.2 potentiostat/galvanostat.

II.1.2. Micro-ordinateur

Les données calculées auparavant sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur où elles seront acquises et traitées par un logiciel (Ec-Lab) installé sur ce dernier.

II.1.3. Principe d'une cellule à trois électrodes

Une réaction d'oxydation ou de réduction s'effectue dans une cellule électrochimique contenant une solution dans laquelle se trouvent des ions. Au sein de cette cellule, une électrode de travail et une contre-électrode assurent la circulation du courant. C'est la réponse obtenue au niveau de l'électrode de travail qui est observée. Une électrode de référence est ajoutée à ce milieu afin de pouvoir contrôler en permanence le potentiel de la solution. En effet, cette électrode de référence est isolée dans un environnement ionique saturé afin qu'elle conserve toujours le même potentiel. Ainsi le potentiel présent dans le milieu d'analyse est déduit par rapport à cette référence et un rétrocontrôle assuré par le potentiostat permet de régler régulièrement les variations de potentiel pendant l'analyse [51]. (La Figure II.1) suivante présente le montage nécessaire pour l'utilisation d'un système à trois électrodes :

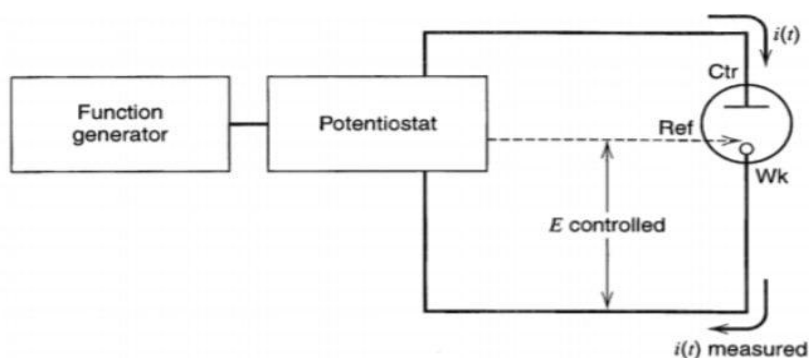


Figure II.3. Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [52].

Lors d'une expérience électrochimique, trois types de grandeurs sont donc importantes : le temps, le courant et le potentiel. Certaines notions électrochimiques notables sont rappelées ici :

- Il existe un potentiel d'équilibre qui dépend du potentiel standard E° et du milieu, et qui est spécifique selon la nature et la concentration des espèces en solution.
- La quantité d'électrons traversant l'électrode pendant une réaction électrochimique est la charge totale Q en Coulomb. La relation entre la charge totale et la quantité de produit formé lors des réactions chimiques à la surface de l'électrode est donnée par la loi de Faraday [53].
- La réaction d'oxydoréduction engendre une réponse, le courant faradique, qui circule à travers l'interface électrode/solution. Il est donc possible de relier la vitesse de réaction ayant lieu à la surface de l'électrode avec le courant selon l'équation 1 suivante :

$$v \text{ (mol. S}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) = i \text{ nF/s} \quad \text{(II.1)}$$

Avec i le courant en ampère, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday et S la surface de l'électrode.

- Enfin, une double couche existe sur l'électrode pendant l'oxydation ou la réduction d'une espèce. Cette double couche représente l'accumulation de charges à l'interface électrode/solution due à la polarisation de l'électrode. Elle agit comme un condensateur créant un courant capacitif. Ce courant capacitif est dépendant du potentiel et est présent même en absence de réduction ou oxydation d'une espèce en solution [54].

II.2. Les techniques électrochimiques appliquées aux capteurs

II.2.1. La voltamétrie cyclique

II.2.1.1. Principe

La voltampérométrie cyclique (CV) est une méthode utilisée pour la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule électrochimique. Elle permet

d'imposer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence une variation de potentiel $E(t)$ et d'enregistrer l'évolution de l'intensité du courant $I(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. C'est la technique la plus utilisée en électrochimie parce qu'elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser. Elle permet également d'obtenir la réponse d'espèces redox en solution ou immobilisées sur la surface de l'électrode de travail.

La voltamétrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} imposées par l'expérimentateur. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltamogramme.

Les mesures sont réalisées en effectuant des balayages linéaires de potentiels autour d'une position donnée et toutes apparitions et/ou disparitions de réactions électrochimiques (oxydation et/ou réduction) sont notées. Certains paramètres tels que la vitesse de balayage peuvent rendre compte de la réversibilité de certaines réactions, c'est-à-dire qu'un pic de courant apparaît dès lors qu'un analyte peut être réduit dans la gamme de potentiel étudiée (figure II.4).

Le courant augmente lorsque la valeur du potentiel d'oxydation de la substance à analyser est atteinte, puis diminue à mesure que la concentration de l'analyte baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé et dès que la valeur de potentiel permettant de réduire le produit formé dans la première réaction d'oxydation est atteinte, un pic de courant de polarité inversée apparaît.

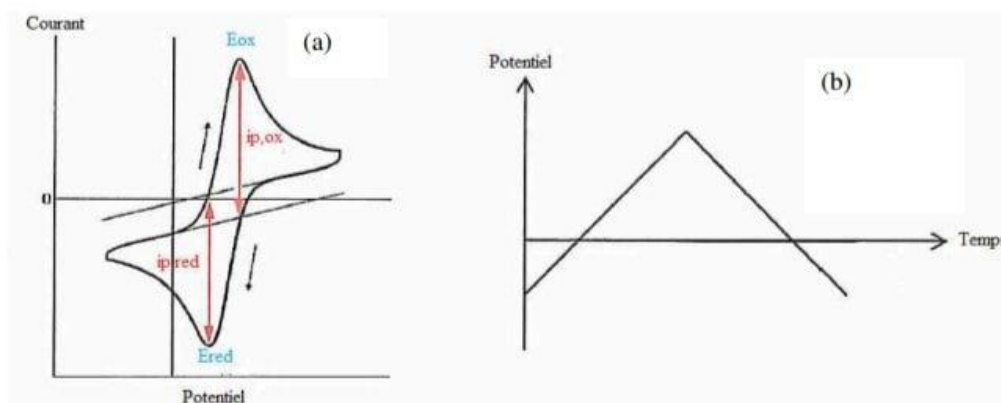


Figure II.4. (a) Voltamogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution ; (b) Forme du potentiel imposé par voltamétrie cyclique $E = f(t)$.

Le courant dans le circuit correspond au transfert électronique permettant la réduction d'ions métalliques à la surface de l'électrode et est principalement la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution (équation II.2) : le courant capacitif I_c lié à l'existence de la double couche électrique et le courant faradique I_f associé aux processus d'oxydo-réduction.

$$\mathbf{I = I_c + I_f} \quad \text{(II.2)}$$

Le courant faradique est le composant principal et peut avoir différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. Selon la forme de sa dépendance par rapport à la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la (a) (b) réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration de l'espèce électroactive et l'aire de l'électrode. Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant.

Le courant capacitif quant à lui dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse de variation du potentiel en fonction du temps et de la composition du milieu, mais pas de la concentration de l'espèce.

La voltamétrie cyclique est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte. Elle est également utilisée pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à la surface de l'électrode [55].

II.2.1. 2. Application

La Voltammétrie cyclique peut être utilisée qualitativement pour donner une « empreinte digitale » des processus électrochimiques, retracer les effets réversible et irréversible, et déterminer les niveaux de tension qui produisent une opération stable. Ainsi la Voltammétrie cyclique quantitative est également possible, par exemple pour mesurer les densités de charge associés au processus d'intercalation / dés intercalation [56].

II.2.1. 3. Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- La rapidité de mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.

· La possibilité d'étudier des réactions inverses [57].

II.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.2.2. 1. Généralités

La technique de l'impédance électrochimique utilise un système de trois électrodes plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique (Figure II .3). Les trois électrodes sont reliées à un montage constitué de la chaîne de mesure, Potentiostat. Ce dernier permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et de mesurer le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Le générateur de réponse en fréquence permet d'obtenir la forme sinusoïdale du signal de perturbation. La réponse à ce potentiel est un signal de courant alternatif qui sera analysé en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...). Le traitement du signal de réponse par l'analyseur en fréquence permet d'obtenir les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance électrochimique du système.

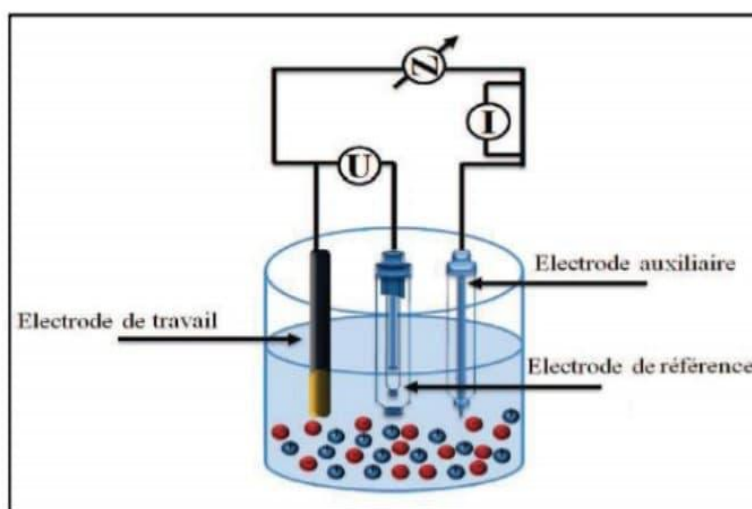


Figure II.5. Principe de la détection impédancemétrique.

Cette technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques inter-faciales [58], différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte en fonction de la fréquence : le transfert de charge se produit à hautes fréquences qui a lieu entre l'interface et le métal défini comme un phénomène rapide, tandis que le transport de matière a lieu à basses fréquences qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface.

II.2.2. 2. Théorie

La résistance électrique, c'est la capacité d'un élément à résister à la circulation du courant électrique. La loi d'Ohm définit en termes de résistance : le rapport entre la tension E , et le courant I

$$\mathbf{R} = \frac{E}{I} \quad (\text{II.3})$$

Bien que cette loi explique le phénomène de la résistance, son utilisation est limitée à un seul élément de circuit (la résistance idéale).

Cependant, en réalité un circuit électrique contient des éléments qui présentent un comportement beaucoup plus complexe (capacité du condensateur, Inductance...). Ces éléments nous obligent à abandonner le concept simple de la résistance, et de le remplacer par l'impédance, un paramètre plus général du circuit électrique. Impédance vient du terme anglais « impede » signifiant faire obstacle. Comme la résistance, l'impédance est une mesure de l'aptitude d'un circuit de résister à la circulation du courant électrique. La définition d'impédance est une généralisation de la loi d'Ohm dans l'étude des circuits en courant alternatif.

Selon le vocabulaire et les notations normalisés par la Commission Electrotechnique Internationale (CEI), l'impédance d'un dipôle linéaire passif de bornes A et B est définie en régime sinusoïdal de courant et de tension par le quotient du nombre complexe image U , représentant la tension entre les bornes, par le nombre complexe image I , représentant le courant électrique à travers le dipôle.

$$\mathbf{Z} = \frac{U}{I} \text{ en ohms } (\Omega) \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- U en Volt.
- I en Ampère.

En toute rigueur, il convient de faire la différence entre impédance et résistance : la résistance est une grandeur réelle, alors que l'impédance fait appel aux nombres complexes, comportant une composante imaginaire. Un nombre complexe est un ensemble de deux nombres réels a et b on écrit :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{a} + \mathbf{i} \mathbf{b} \text{ (ou } \mathbf{Z} = \mathbf{a} + \mathbf{j} \mathbf{b}) \quad (\text{II.5})$$

i est la partie imaginaire avec $i^2 = -1$ ou $i = \sqrt{-1}$

Le symbole habituellement utilisé en mathématique pour représenter un imaginaire pur est la lettre i . Les nombres complexes, notés habituellement z , peuvent ainsi être présentés de forme cartésienne d'une manière :

- Algébrique : $z = x + iy$

- Ou vectorielle : $z = (x, y)$

Le réel a est appelé partie réelle de z et se note $\text{Re}(z)$, le réel b est sa partie imaginaire et se note $\text{Im}(z)$ « **Figure II-6** ».

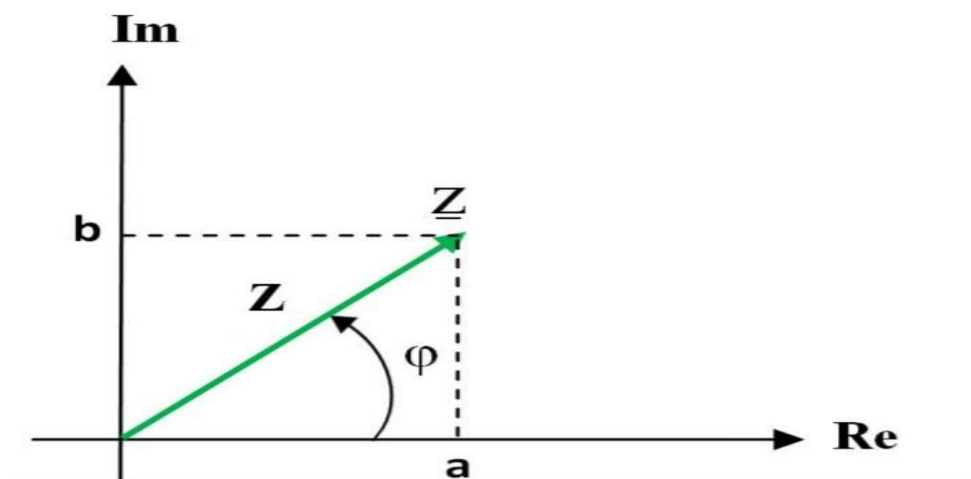


Figure II.6. Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions.

II.2.2. 3. Equilibre du système

La mesure d'un spectre SIE prend du temps. Le système mesuré doit être à un état d'équilibre pendant tout le temps de mesure. Une cause fréquente de problèmes dans les mesures et l'analyse par SIE est la dérive dans le système mesuré.

En pratique, un état d'équilibre peut être difficile à atteindre. La cellule peut être modifiée par adsorption des impuretés de la solution, la croissance d'une couche d'oxyde, l'accumulation de produits de réaction dans la solution, la dégradation du revêtement, ou les changements de température, pour ne citer que quelques facteurs.

Les outils d'analyse de la SIE peuvent donner des résultats très imprécis sur un système qui n'est pas à l'état stationnaire.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (**Figure II.5**).

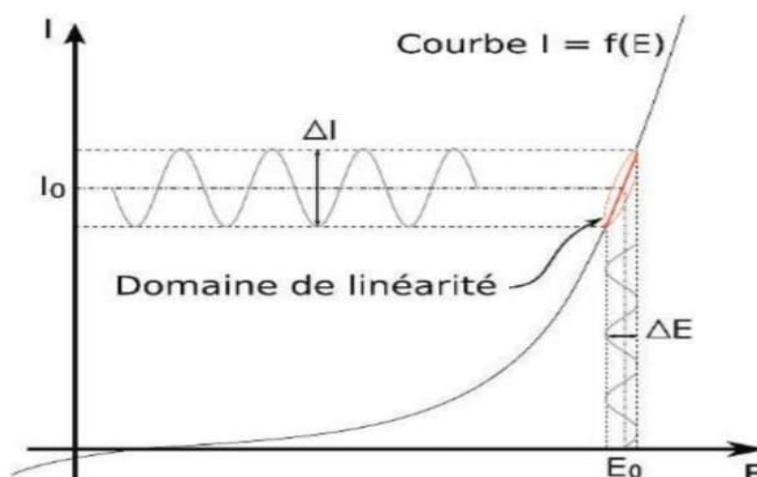


Figure II.7. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [59].

Le signal d'excitation, exprimée en fonction du temps, est de la forme

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{II.6})$$

Où E_t est le potentiel au temps t , E_0 est l'amplitude du signal, et ω est la fréquence radiale. La relation entre la fréquence radiale ω (exprimé en radians / seconde) et la fréquence f (exprimée en hertz) est:

$$\omega = 2 \pi f \quad (\text{II.7})$$

Dans un système linéaire, le signal de réponse, I_t , est décalé en phase (Φ) et possède une amplitude différente de celle de I_0

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{II.8})$$

Une expression analogue à la loi d'Ohm permet de calculer l'impédance du système en tant que:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \quad (\text{II.9})$$

Il est possible d'exprimer l'impédance en fonction complexe. Le potentiel est décrit comme :

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{II.10})$$

Et la réponse de courant :

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \Phi) \quad (\text{II.11})$$

L'impédance est alors représentée par un nombre complexe [26].

$$Z_{(\omega)} = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\Phi) = Z_0(\cos \Phi + j \sin \Phi) \quad (\text{II.12})$$

II.2.2. 4. L'impédance de différents phénomènes électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet d'étudier les paramètres électriques de l'interface métal/électrolyte. Le système électrochimique utilisé est une cellule à trois électrodes.

❖ Résistance de la solution

Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il se crée une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée.

La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant la résistance de la solution et des contacts électriques R_s . L'impédance de la chute Ohmique est :

$$Z_{R_s, \omega} = R_s \quad (\text{II.13})$$

❖ Capacité de la double couche

Un phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [8]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte, selon le modèle de Stern [9], comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation et de la variation de charge interfaciale. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_c (\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Avec, } C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (\text{II.14})$$

Où

C : est la capacité de la double couche,

ω : La pulsation en $[\text{rad S}^{-1}]$ (avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz)

ϵ : La permittivité relative du diélectrique,

ϵ_0 : La permittivité diélectrique du vide,

A : L'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique,

e : l'épaisseur du diélectrique.

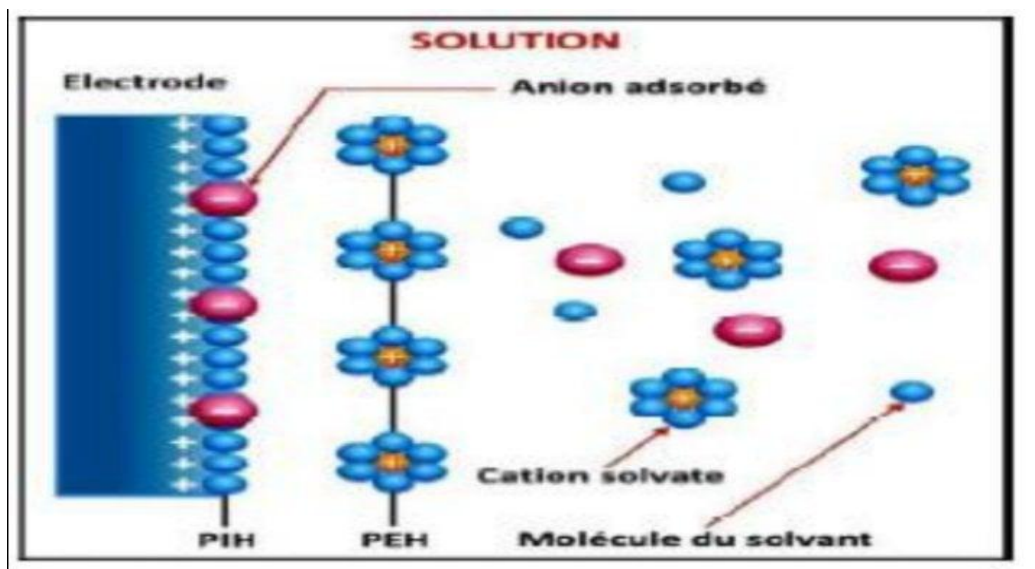


Figure II.8. Structure de la double couche.

❖ Résistance de transfert de charge R_{tc}

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée [55], elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_{tc} ,

❖ Impédance de Warburg

L'impédance de Warburg est l'impédance résultant de la diffusion d'une espèce de la solution à l'électrode. C'est le premier élément électrochimique qui a été présenté dans la description de l'impédance de la diffusion semi-infinie. Cette impédance dépend de la fréquence de la perturbation, du potentiel appliqué et de la concentration des espèces qui diffusent. L'expression de l'impédance de Warburg est donnée par l'expression suivante :

$$Z_W = \sigma \sqrt{1 - j\omega}^{-0.5} \quad (\text{II.15})$$

Avec σ est le coefficient de Warburg.

II.2.2. 5. Modélisation de l'impédance

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du modèle peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique. De façon générale, vis-à-vis d'une faible excitation sinusoïdale, une cellule électrochimique équivaut simplement à une impédance qui peut être représentée par un circuit électrique équivalent. Le modèle de Randles est le circuit le plus couramment utilisé pour décrire une cellule électrochimique [56]. Il se compose de quatre éléments : une résistance représentant la résistance due à la chute ohmique (R_s), un condensateur représentant la

capacité de double couche (C_{dl}), une résistance de transfert de charge (R_{ct}), et l'impédance de Warburg (Z_w) représentant le phénomène de diffusion des espèces redox.

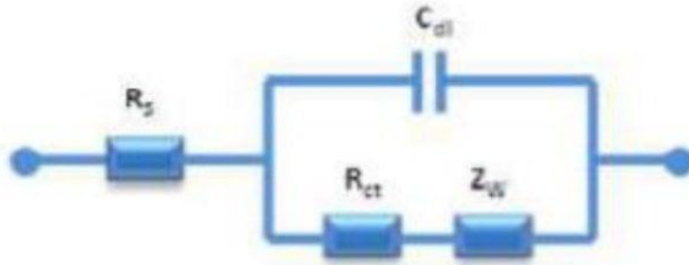


Figure II.9. Circuit équivalent de Randles.

II.2.2. 6. Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer:

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

- a) La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- b) L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs...) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques [12].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques électrochimiques les plus importantes utilisées dans le développement d'un biocapteur électrochimique à base d'aptamère et capteur.

A decorative border made of black and white line art scrollwork, featuring intricate flourishes and curves that frame the central text.

CHAPITRE III:

Synthèse exprémonta

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons tenté de présenter une synthèse bibliographique sur les travaux antérieurs d'étudiants du Collège des sciences et technologies, faculté de génie des procédés et l'environnement.

Ces travaux parlent de la méthode et de la possibilité de détecter les métaux lourds grâce à des capteurs et des biocapteurs.

Travail 01

Le titre	l'élaboration d'un nouvel aptacapteur sélectif au cadmium à base d'électrode de carbone modifiée par des nanoparticules d'or(AuNPs) et nanotubes de carbone(CNT)
Présenter par	Hani Hind
L'année	2018 – 2019
Le principe	Dans ce travail, l'étudiante a présenté des résultats expérimentaux sur l'application d'un biocapteur électrochimique à base d'aptamères pour détecter le cadmium.
La méthode	voltamétrie cyclique (VC) l'impédance électrochimique(SIE)
Les produits	<ul style="list-style-type: none"> • Les nanotubes de carbone CNTs . • Ces CNTs sont fonctionnalisés avec des groupements carboxyles (COOH) ; chitosan (CS) ; glutaraldehyde (0.25%) ; PBS (pH=4.5) ; HAuCl₄ ; Na₂SO₄ ; sulfate de cadmium. • achetés auprès de Sigma – Aldrich France. • L'aptamère du cadmium a été synthétisé et acheté par Microsynth (Suisse). La séquence spécifique de l'aptamère était la suivante: Séquence d'aptamère (5' modifiée en amino): 5'-ACC GAC CGT GCT GGA CTC

	TGG ACT GTT GTG GTA TTA TTT TTG GTT GTG CAG TAT GAG CGA GCG TTG CG-3'
--	---

Préparation d'électrode

L'étudiante a utilisé une électrode en verre de carbone (3 mm) comme électrode de travail dans laquelle les processus électrochimiques sont explorés, et cela grâce à ses bonnes propriétés physiques et chimiques.

Préparation du biocapteur :

- Elle a dispersé 5 mg de nanotubes de carbone dans 10 ml de solution de chitosane (0,2%).
- Puis elle a préparé la solution de chitosane en dissolvant 1 mg de chitosane dans 40 ml de solution d'acétate, puis elle l'a exposée pendant 30 minutes aux ultrasons,
- Puis elle l'a filtrée avec un papier filtre de 11 μm de diamètre.

Le GCE a été modifié avec une goutte de 6 μl de la solution de (CS-CNTs 0.5mg.ml⁻¹). Après avoir été séchée à l'air, l'électrode a été immergée dans une solution de Na_2SO_4 (0.2M) contenant 0.1mM de HAuCl_4 ; Les AuCl_4^- adsorbés sur le film de (CS-CNTs) ont été converti en nanoparticules d'or avec électrodéposition potentiostatique à l'aide de chronoampéromètre pendant 400s à -0.2V [2](Figure 6). Après le dépôt des NPs d'or; l'électrode a été lavée doucement avec l'eau distillée et séchée à l'air à température ambiante.

Immobilisation d'aptamer

- Elle a appliqué une goutte de 6 μ l de solution de chitosane (0,2%) sur le film (Au NPs-CNTs-CS) et l'a séché à température ambiante.
- Puis elle a plongé l'électrode modifiée dans une solution de glutaraldéhyde de (0,25%) d'un poids de 2 heures [2]. Après l'avoir lavé avec de l'eau et séché.
- Elle a incubé l'électrode dans de l'aptamère (0,75 μ M) pendant une nuit.
- Puis elle a lavé avec du PBS (pH = 4,5) et l'aptamère a été pré-activé à 90 ° C pendant 10 minutes puis 30 minutes à température ambiante.

Résultats	<p>À ce stade, l'étudiante a extrapolé les résultats :</p> <ul style="list-style-type: none">• Une fois l'aptamère immobilisé à la surface de l'électrode, le biocapteur a été testé pour la détection de cadmium. Pour cela, différentes concentrations croissantes de cadmium dans du tampon (pH 4.5) ont été incubées à la surface de l'électrode pendant 30min.• Des mesures d'impédance ont été effectuées pour chaque concentration de cadmium.• La sensibilité et la linéarité du biocapteur ont été caractérisées dans une gamme allant de 10^{-13} à 10^{-4} g.mL⁻¹.• Le premier demi-cercle du graphique de Nyquist correspond à la surface d'électrode modifiée par l'aptamère avant l'addition de cadmium.• Après incubation avec des concentrations croissantes de la cible, les demi-cercles de la parcelle de Nyquist continuent à augmenter, indiquant l'interaction entre le cadmium et son aptamère spécifique• Les demi-cercles de la courbe de Nyquist ont été ajustés à l'aide du
------------------	--

	<p>modèle de circuit équivalent de Randles .</p> <ul style="list-style-type: none">• La partie réelle de l'impédance ($Re(Z)$) a augmenté en fonction de la concentration en cadmium.• L'équation de régression linéaire a été normalisée à $R_{ct} = R_{ct}(\text{aptamère-cadmium}) - R_{ct}(\text{aptamère})$ en tant que logarithme de fonction de la concentration en cadmium.• Une relation linéaire constante entre les concentrations de R_{ct} et de cadmium a été trouvée dans une gamme de concentrations allant de 10^{-13} à 10^{-4} M, avec un bon coefficient de corrélation de ($R^2=0.985$) et une sensibilité de $1.2 \text{ K}\Omega \cdot \text{M}^{-1}$ par décennie de concentration de cadmium.• la limite de détection était de $2.011 \cdot 10^{-14} \text{ M}$.
--	--

Travail 02

Le titre	Elaboration d'un capteur électrochimique d'or pour la détection du Cadmium (Cd^{2+})
Présenter par	Bouchare Nour El Houda / Bourouba Lilia
L'année	01/06/2016.
Le principe	Dans ce travail les étudiantes présenté un ensemble de dispositifs expérimentaux permettant d'étudier et de caractériser le capteur électrochimique d'or pour la détection des ions cadmium.
La méthode	spectroscopie d'impédance.
Les produits	
Préparation de l'électrode	<p>L'électrode de travail utilisée dans cette expérience électrochimique est une plaque d'or.</p> <p>avant tout traitement électrochimique, les électrodes sont polies et rincées.</p> <p>Prétraitement de l'électrode de travail :</p> <p>1^{ère} Étape : la préparation de l'électrode d'or est un polissage par un papier abrasif, qui permet un renouvellement complet et efficace de la surface de l'électrode.</p> <p>2^{ème} Étape : Nettoyage de la plaque en or. Ce nettoyage consiste à plonger la plaque</p>

	<p>d'or dans l'acétone pendant 10min et la mettre en agitation dans l'ultrason.</p> <p>Contre-électrode :</p> <p>Dans ce cas, un fil de platine a été utilisé.</p> <p>Electrode de référence :</p> <p>Utilisation d'une électrode au chlorure d'argent.</p> <p>Préparation de la membrane :</p> <p>La membrane polymérique est composée d'un ionophore, de PVC et d'un plastifiant (DBP) .la composition de la membrane est comme suite : 1%, 33% et 67%, respectivement. Le mélange polymérique est mis dans 0.75 ml de solvant de THF. Par la suite le mélange est chauffé à une température de 80 OC pour une durée de 2 à 3 minutes afin d'assurer l'évaporation du solvant et une meilleur viscosité du mélange.</p> <p>Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode de travail d'or :</p> <p>La méthode de «dip-coating» consiste à immerger le substrat dans une solution contenant le matériau à déposer puis à le ressortir à vitesse constante. Lors du retrait une fine couche de liquide est emportée par le mouvement .Cette fine pellicule sèche au fur et à mesure du retrait pour former le film mince à la surface du substrat.</p>
	<p>La détection des ions de cadmium a été réalisée dans une gamme de concentration de 10⁻¹ à 10⁻¹³M et une gamme de fréquence</p>

Résultats	<p>varie de 150KHz à 50 MHz.</p> <ul style="list-style-type: none"> • la détection des ions de cadmium dans ce travail a été réalisée dans une gamme de concentration de 10^{-13} à 10^{-1}M • A travers les spectres d'impédances électrochimiques, le capteur d'or modifié à base de crown montre une bonne sensibilité de 33.67 Ohm/decade. • La limite de détection est déterminée à partir de la courbe de la résistance de transfert de charge en fonction $-\log C$ est 10^{-8}.
------------------	--

Travail 03

Le titre	Elaboration d'un capteur d'or pour la détection des ions de cobalt
Présenter par	Boutouila Madiha et Kaltoum Ahlam
L'année	1/06/2016
Le principe	Dans ce travail les étudiantes ont présenté une détection basée sur l'utilisation d'une électrode d'Or avec un dépôt d'une membrane de crown sélective aux ions de

	Cobalt.
La méthode	spectroscopie d'impédance électrochimique. voltammétrie cyclique
Les produits	<p>Dans ce travail elles ont utilisé les produits suivants :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Analyte : acétate de cobalt. • Ionophore: benzo-18-crown 6 (C₁₆H₂₄O₆). • Plastifiant: DBP (dibutylphtalate). • Solvants: THF (tetrahydrofuranne). • Polymère: PVC (polyvinyle chlorure). • Acide citrique C₆H₈O₇ (M=210.15g/mol). • Sodium phosphate di-basic Na₂HPO₄ (M=177.99g/mol).
Préparation d'électrode	<p>L'électrode de travail est l'électrode d'or d'épaisseur 0.3cm.</p> <p>Préparation de la membrane :</p> <p>La composition exacte de la membrane est définie pour l'ionophore, le PVC et le DBP comme suit : 4mg, 33% et 67%, respectivement. Ce mélange sera dilué dans 1.5 ml de solvant de THF.</p> <p>Le premier nettoyage consiste à enlever la couche de résine (membrane) sur la surface d'or. On a utilisé principalement de l'acétone.</p>

	<p>L'échantillon est soumis à des ultrasons pendant 10 minutes.</p> <p>La deuxième étape de nettoyage : L'électrode d'or est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%), H₂SO₄ enlever la couche de résine sur la surface d'or, et de 1/3 d'eau oxygénée, H₂O₂. L'échantillon est laissé 1 minute dans la solution. L'échantillon est ensuite récupéré et abondamment rincé avec de l'eau distillé.</p> <p>Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode d'Or</p> <p>La méthode de «dip-coating» a été utilisée pour le dépôt de la membrane.</p>
Résultats	<ul style="list-style-type: none">• une large zone de linéarité de l'intervalle : [10⁻¹⁴-10⁻⁹].• une basse limite de détection égale à 10⁻⁹M.• une sensibilité égale 0.011mV/décade.

Travail 04

Le titre	Élaboration d'un nouveau capteur à base d'ionophore sélectif pour la détection des ions Fe ³⁺ dans l'eau.
Présenter par	Bakhouche Sara/Khaldi Nassima
L'année	22/06/2017
Le principe	L'objectif principal de l'étude consiste à dresser un bilan des connaissances scientifiques actuelles sur les nanoparticules produites en utilisant des nouvelles technologies ou en utilisant des technologies connues pour produire de nouveaux matériaux.
La méthode	la voltammétrie à onde carrée. la voltammétrie cyclique. la Chronoampérométrie.
Les produits	Produits chimiques : <ul style="list-style-type: none"> • Crown éther. • Poly éthylène glycol (PEG). • Polyvinyle chlorure. • Tétrahydrofuranne (THF). • Tetrahydrophorane • tetrahydrophenyl.(TBATPB). • Les sels utilisés sont : K₃Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆, chlorure de potassium KCl., Nitrate de potassium KNO₃, Nitrate d'argent AgNO₃, Nitrate de sodium NaNO₃ et acide chlorique

	<p>HCl.</p> <ul style="list-style-type: none"> Elles ont utilisé les logiciels suivants au cours de ce travail : <p>Logiciel EC-Lab, Logiciel OriginPro 8.</p>
<p>Préparation d'électrode</p>	<p>Dans ce travail, les étudiants ont mené une série d'expériences sur l'électrode, qui sont représentées par:</p> <ul style="list-style-type: none"> La préparation d'électrode d'ion sélective à base de l'ionophore (E) -N' - ((2-hydroxynaphtalén-3-yl) méthylène) benzohydrazide (HNBH). La préparation d'électrode à base de ((tris (3-(thiophenyl) propyl) amine (TTA)). Le protocole de fabrication à base de N1, N3, N5-tris (2-(2,3dihydroxybenzylamino)-ethyl) cyclohexane-1, 3,5 tricarboxamide(CYCOENCAT,L) <p>Nettoyage de l'électrode</p> <p>L'électrode de platine est nettoyée en deux étapes :</p> <p>La première étape : L'électrode est trempée dans l'acétone pendant 10 min.</p> <p>La deuxième étape : cette partie est plus importante dans le nettoyage. Pour que l'électrode de platine soit nettoyée en utilisant le mélange « piranha ». Et après, l'électrode rincée avec l'eau distillée et</p>

	<p>laissée séchée à l'air ambiante.</p> <p>10min dans l'acétone et 3min dans le piranha.</p> <p>Dépôt de membrane</p> <p>Ce mélange a été déposé sur l'électrode de platine par la méthode de (drop coating) sur les deux façades de partie sensible de l'électrode.</p> <p>Cette méthode consiste à venir déposer manuellement une microgoutte à l'aide d'une micropipette directement sur la partie active de l'électrode.</p> <p>Elles ont laissé le capteur (électrode + membrane) à température ambiante pour permettre au solvant de s'évaporer.</p> <p>Préparation des échantillons :</p> <p>La solution mère du nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) a été préparée à une concentration de 10^{-1} mol/l.</p> <p>Les solutions filles ont été diluées dans des solutions tampon à partir de la solution mère (10^{-1} mol/l) jusqu'à une concentration de 10^{-14} mol/l.</p>
Résultats	<p>À travers les résultats obtenus par les étudiantes. Elles ont constaté que les meilleures résultats sont obtenus à partir d'électrode modifiée par les nanoparticules d'argent et par un dépôt polymérique avec:</p> <ul style="list-style-type: none"> • La voltammétrie cyclique dans un intervalle de potentiel $[-0.6 \text{ V}, 0.6 \text{ V}]$. • la vitesse de balayage de 100 mV/s.

	<ul style="list-style-type: none"> • la zone linéaire 10^{-13} à 10^{-7} • une sensibilité de -0.001mV/decade. • la limite de détection 10^{-13}.
--	---

Travail 05

Le titre	Elaboration d'un capteur électrochimique d'Or modifié pour la détection du Cuivre (Cu^{+2}).
Présenter par	Merzougui Hamza/Hoggas Abd Elhakim
L'année	02/06/2016
Le principe	L'objectif de ce travail est double, dans un premier temps ils ont procédé à la fonctionnalisation de l'électrode de l'Or modifiée par le dépôt d'une membrane polymérique incorporant à un ionophore spécifique pour la détection des ions de Cuivre. Le second volet de cette thèse c'est porté sur l'élaboration d'un nouveau capteur à base de l'Or modifier avec le Crown
La méthode	La voltamétrie cyclique. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).
Les produits	Les composés chimiques utilisés au cours de notre travail étaient les produits suivants: <ul style="list-style-type: none"> • Analyte : Chlorure de Cuivre. CuCl_2.

	<ul style="list-style-type: none"> • Polymère: PVC (polyvinyle chlorure). • Plastifiant: DBP (dibutylphtalate). • Solvants: THF (tetrahydrofuranne). • Ionophore: crown (benz-18-crown-6-ether). • Sels de fond : Na₂HPO₄ et Acide cétrique. • Piranha est composé de : (2/3) de H₂SO₄ et (1/3) de H₂O₂ • Acétone. • EDTA (Ethylène Diamine Tétracétique). • Ferrocyanure.
<p style="text-align: center;">Préparation d'électrode</p>	<p style="text-align: center;">Réalisation de l'électrode d'Or</p> <p>Une plaque d'Or de dimensions suivantes : 0.6 cm (6 mm) de largeur, 0.7 cm (7 mm) de longueur et d'une épaisseur très fine. cette plaque a été soudée avec un fil de cuivre de longueur de 8 cm (80 mm) et de diamètre de 1.5 mm.</p> <p>Un tube de téflon d'une couleur blanche de longueur de 2.5 cm (25 mm), de diamètre extérieur de 7 mm et de diamètre intérieur de 2 mm, réalisé dans un atelier de tournage.</p> <p>Un tube en céramique de longueur de 5 cm (50 mm), de diamètre extérieur de 7 mm et diamètre intérieur de 2 mm.</p> <p style="text-align: center;">Préparation de la membrane</p> <p>L'immobilisation de la membrane</p>

constitue la première étape dans la fonctionnalisation de l'électrode modifiée.

le protocole de préparation de membrane polymérique destinée à la détection ionique consiste à mélanger des proportions en masse de l'ionophore crown spécifique à l'ion à doser (Cu^{+2}) avec comme matrice le chlorure de polyvinyle (PVC) associé à un plastifiant dibutylphtalaten (DBP).

La composition exacte de la membrane est définie pour l'ionophore, le PVC et le DBP comme suit : 1%, 33% et 67%, respectivement. Ce mélange est dilué dans 1, 5 ml de solvant de THF.

Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode d'Or

Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode d'Or La méthode de «dip-coating» a été utilisée pour le dépôt de la membrane.

La méthode de «dip-coating» se fait par l'immersion verticale de l'électrode de travail dans un cocktail de : PVC (40 mg), DBP (80 mg), Crown (0.0012 mg) et 1.5 ml THF.

la dernière étape consiste à laisser sécher l'électrode à l'air libre pendant 15 à 20 min avant de l'utiliser pour les tests.

Préparation de solution tampon

La solution tampon de phosphate utilisée est composée d'Hydrogénophosphate de

	sodium (Na_2HPO_4) et d'Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Elle est préparée à différents pH et diluée dans un volume de 200 ml d'eau distillée, avec la dissolution du sel de chlorure de cuivre (CuCl_2) à une concentration de 10^{-2} mol/l.
Résultats	<p>Pour ce travail les résultats obtenus :</p> <ul style="list-style-type: none"> • large zone linéaire situé entre $C = 10^{-5}$ M et $C = 10^{-12}$ M. • une sensibilité de l'ordre de 0.00229 mA/decade. • une limite de détection de 10^{-12} M. • La gamme de concentration de Cu^{+2} a été choisie de 10^{-2} M à 10^{-12} M. • la gamme de fréquence est varié de 100 KHz a 100 mHz.

Travail 06

Le titre	Elaboration d'un capteur chimique à base de carbone pour la détection du Cadmium (Cd^{+2})
Présenter par	Robai Selma/Kouchar Souad
L'année	08/05/2015
Le principe	L'objectif de ce travail d'illustrer les diverses potentialités en présentant le travail de recherche réalisés afin de fonctionnaliser des électrodes a base de graphite/zéolithe par

	le dépôt de membrane polymérique destiné à la détection des ions du Cadmium, et sa caractérisation par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans une gamme de fréquence
La méthode	La spectroscopie d'impédance électrochimique.
Les produits	<ul style="list-style-type: none"> • Les composés chimiques utilisés au cours de notre travail étaient les produits suivants: • Analyte : Sulfate de Cadmium. • Polymère: PVC (polyvinyle chlorure). <ul style="list-style-type: none"> ❖ Plastifiant: DBP (dibutylphtalate). ❖ Solvants: THF (tetrahydrofuranne). ❖ Ionophore: Zéolite (ZSM-5). ❖ Les sels de fond : KH_2PO_4, KCl, NaOH et Na_2HPO_4. ❖ Graphite sous forme de poudre. ❖ huile de Paraffine.
Préparation d'électrode	<p>Préparation de la membrane</p> <p>La composition exacte de la membrane est définie pour l'ionophore, le PVC et le DBP comme suit : 1%, 33% et 67%, respectivement. Ce mélange sera dilué dans 0,75 ml de solvant de THF. Par la suite le mélange est chauffé à une température de 80 °C pour une durée de 2 à 3 minutes afin d'assurer l'évaporation du solvant et une meilleure viscosité du mélange.</p>

	<p>Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode</p> <p>La méthode de «dip-coating» se fait par l'immersion horizontale de l'électrode de travail dans un cocktail de : PVC (40 mg), DBP (80 mg), ZSM-5(0.012 mg) et 0,75ml THF.</p> <p>Enfin, la dernière étape consiste à laisser sécher l'électrode à l'air libre pendant 15 à 20 min avant de l'utiliser pour les mesures.</p> <p>Préparation de l'électrolyte</p> <p>Quatre sels de fonds ont été dissous dans un volume de 1L d'eau distille : NaCl(8g), KCl(0,2g),KH₂PO₄(0,24g),Na₂HPO₄(1,44g) pour l'obtention d'une concentration de 1M.</p> <p>Ensuite, la solution préparée a été diluée à une concentration de 10⁻¹mol/l et son pH est ajusté à pH 7 avec des solutions de 0.1M de NaOH et de 10⁻¹ M de HCl.</p>
<p>Résultats</p>	<ul style="list-style-type: none"> • La gamme de concentration de Cd²⁺ a été choisie de 10⁻¹ à 10⁻⁴mol/l avec une variation de fréquence entre 10KHz et 150 mHz. •

Travail 07

Le titre	ETUDE DE CAPTEURS CHIMIQUES SELECTIFS POUR LA DETECTION DE FER.
Présenter par	ABBAOUI SAKINA/ ABIDI MANAL
L'année	2013/2014
Le principe	les travaux présentés dans ce mémoire ont consisté au développement de principe et théorie de base d'électrochimie, et surtout en une étude de méthode voltamétrique cyclique. L'utilisation du FER pour la réalisation de détection les ionophores (sélectivité, sensibilité) et élaboration de nouveaux capteurs à base d'ionophores sélectifs pour la détection de FER.
La méthode	voltamétrique cyclique
Les produits	<ul style="list-style-type: none"> • Solution (0.02 M de Chlorure d'étain SnCl₂). • Plaque de CUIVER. • HNO₃. • Poly (vinyl chloride) (PVC). • Tetrahydrofuran (THF). • Sodium tetraphenylborate (NaTPB). • Fe(NO₃)₃. • FeCl

Préparation de l'électrode	<p>les électrodes de travail utilisées dans la partie expérimentale sont des substrats de graphite.</p> <p>L'électrode de référence : est une électrode au calomel saturée (Hg_2Cl_2) de chlorure de potassium (KCl). Son potentiel à 25°C par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est de 0.244V. L'électrode au calomel saturée est séparée de la solution électrolytique par une allonge terminée par un verre fritté.</p> <p>Contre électrode : dans ce travail, elles ont utilisé le platine.</p> <p>Après incorporation d'ionophores dans la solution, elles ont obtenus des films de polysiloxane d'une épaisseur légèrement différente. En effet, l'ajout d'ionophores même à faibles doses modifie la viscosité de la solution de PSX* et entraîne l'augmentation de l'épaisseur du film pour finalement responsable de phénomène de diffraction optique.</p>
Résultats	<p>Effet de la variation de la vitesse de balayage</p> <p>Une série de voltammogrammes de SnCl_2 $0,02\text{ M}$ mélangé sur le substrat en Cu à 20°C, $\text{pH} = 1$ à différentes vitesses de balayage, tels que $50, 70, 100\text{ mv}\backslash\text{sec}$.elles Ont constaté que le courant de pic cathodique augmente linéairement avec l'augmentation de la vitesse de balayage.</p>

	<p>Dans un tel cas, le pic de réduction de Sn à taux de balayage faible (50mv/ sec) est bien marquée. A des vitesses de balayage élevées (qui sont plus que de 50 mv/ sec), la position de la pointe cathodique de Sn est légèrement décalé vers le potentiel négatif et le pic anodique décalée un peu vers le sens positif.</p> <p>Ces observations suggèrent un processus d'oxydo-réduction de la diffusion contrôlée des dépôts d'étain métal.</p> <p>Effet du potentiel de balayage</p> <p>l'étain métallique formé à un potentiel plus négatif. D'autre part, le dépôt stoechiométrique est plus susceptible.</p> <p>D'être réalisé que si le dépôt a été effectué plus.</p> <p>Le but essentiel est d'améliorer la sélectivité de ce type de capteur et de développer des couches sensibles pouvant déposer facilement sur transducteurs et fonctionner à température ambiante.</p> <p>C'est une présentation théorique parce que le manque de matérielle et des produits chimiques ne permettra pas de réalisée l'élaboration d'un capteur chimique pour la détection de FER (manques des ionophores).proche de l'équilibre potentiel.</p>
--	---

A decorative border made of black scrollwork and flourishes on a white and gray checkerboard background. The border is composed of several distinct sections: a top section with symmetrical, flowing scrolls; a left vertical section with a textured, ribbed appearance; a right vertical section with a similar textured appearance; and a bottom section with a scalloped, leaf-like edge and symmetrical scrolls.

CONCLUSION

Conclusion

Dans cette thèse, notre objectif était de préparer une membrane à base de polypyrrole avec l'oxide de graphène et un inophore (pour la détection cadmium ou autre), puis son adaptation sur une électrode de carbone vitreux.

Mais à cause de la maladie qui a propagé le monde et conduit à la fermeture de tous les établissements d'enseignement, y compris les universités et les laboratoires, nous nous sommes contentés de faire une synthèse bibliographique des travaux antérieurs réalisés par les étudiants de l'Université Abbas Laghrour, Département de génie des procédés et l'environnement.

Le contenu de ces travaux s'articule autour des meilleures méthodes de détection des métaux lourds, que ce soit à travers le capteur ou le biocapteur.

Ils ont utilisé des techniques électrochimiques pour déterminer les caractéristiques d'un biocapteur: sensibilité, sélectivité et la limite de détection.

À travers les résultats obtenus par les étudiants, nous avons constaté que la plupart des caractéristiques étaient bonnes et proches en termes de la limite de détection.

Enfin, notre étude du thème des capteurs était intéressante. Nous serions ravis de faire des travaux pratiques pour explorer le sujet à fond.

Résumé

Dans cette thèse, notre objectif était de préparer une membrane à base de polyéthylène avec de l'oxyde de graphène et un bassin interne (pour détecter le cadmium ou autres), puis de l'adapter à une électrode en verre de carbone. Mais en raison du virus Corona et de la fermeture des universités et des laboratoires, notre choix a été de présenter une synthèse bibliographique des travaux antérieurs pour les étudiants en génie des procédés et l'environnement. Le but de tous ces travaux était de créer un capteur avec des caractéristiques spécifiques, et chaque travail avait un protocole spécifique. Grâce à notre étude de ces travaux, nous avons constaté que leurs propriétés étaient bonnes et satisfaisantes, et que ces capteurs nous aident à détecter les métaux avec précision.

Mots Clés : Cd-aptamer ; Nanotubes de carbone ; Nanoparticules d'or ; Chitosan
Electrodéposition ; Biocapteur, capteur, cobalt, électrode, or, membrane, voltampérométrie cyclique, impédance. Sensibilité, limite de détection.

Abstract

In this thesis, our objective was to prepare a polyperol-based membrane with graphene oxide and an internal basin (to detect cadmium or other spices), then to adapt it to a carbon glass electrode. But due to the Corona virus and the closure of universities and laboratories, our choice was to present a bibliographical summary of previous works for students in process and environmental engineering. The goal of all this work was to create a sensor with specific characteristics, and each job had a specific protocol. From the study of previous works, we found that their properties were good and satisfactory, and that these sensors help us to detect metals with precision.

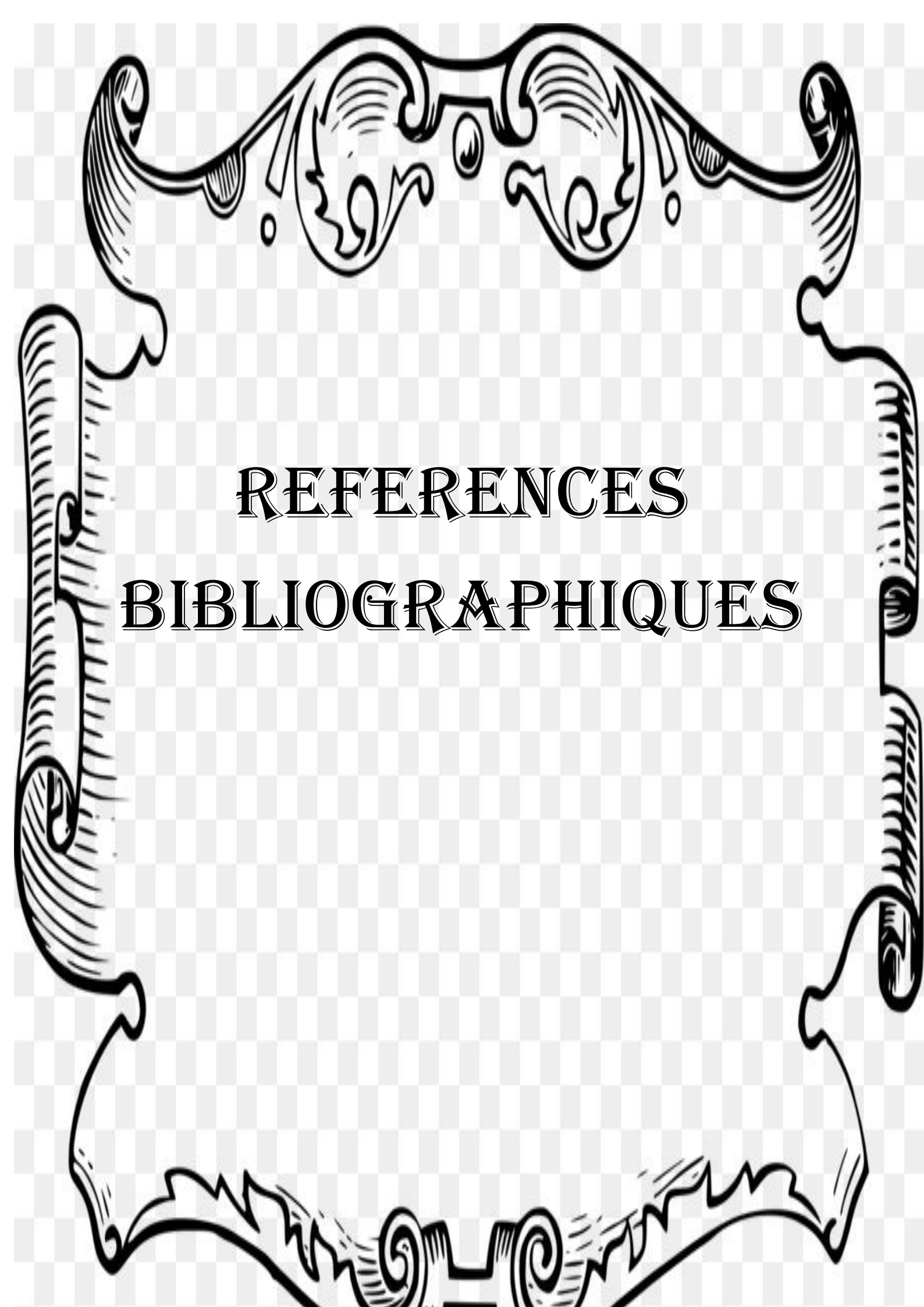
Keywords: Cd-apramer; Carbon nanotubes; Au nanoparticles; Chitosan; Electrodeposition; Biosensor; sensor, cobalt, electrode, gold, membrane, cyclic voltammetry, impedance. Sensitivity, detection limit.

ملخص

في هذه الأطروحة ، كان هدفنا تحضير غشاء قائم على البوليبيرول مع أكسيد الجرافين وحوض داخلي (لاكتشاف الكادميوم أو غيره) ، ثم تكييفه مع قطب كهربائي من الزجاج الكربوني. ولكن بسبب فيروس كورونا وإغل الجامعات والمختبرات ، كان اختيارنا هو تقديم ملخص بيليوغرافي عن الأعمال السابقة لطلاب هندسة الطرائق والبيئة لجامعة كان الهدف من كل هذه الاعمال هو إنشاء جهاز استشعار بخصائص محددة ، وكان لكل عمل . عباس لغرور خنثلة وجدنا بدراستنا لهذه الأعمال أن خصائصها جيدة ومرضية، وأن هذه المستشعرات تساعدنا في . بروتوكول محدد للكشف عن المعادن بدقة

كلمات مفتاحية: أبتامر الكادميوم؛ أنابيب نانوية كربونية؛ جسيمات نانوية ذهبية؛ كيتوزان، طلاء كهربائي؛ مستشعر بيولوجي؛ أجهزة الاستشعار، الكوبالت ، قطب كهربائي، غشاء، القياس الفولطي دوري، مقاومة حساسية، الحد من

١.

A decorative border of black scrollwork and flourishes surrounds the text. The top features symmetrical, ornate scrolls. The left and right sides consist of vertical, textured scroll-like elements. The bottom features a wide, wavy scroll with a scalloped edge.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. H. Duffus, Pure and Appl. Chem., 74, 5,2002,p 793.
- [2] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew and K. N. Beeregowda, Interdiscip. Toxicol. 7 2, 2014,p 60.
- [3] B. Hultberg, A. Andersson, A. Isaksson, Toxicology 126 1998p203–212.
- [4] V. Antochshuk, M. Jaroniec, Chem. Commun. 2002 p258–259.
- [5] N.Jaffrezic-Renault. Revue F.S.B.2 ,2003.
- [6] BELABED BOURHANE _EDDINE ,La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques », Université Badji Mokhtar ±Annaba , 2010 .
- [7] JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., Les Capteurs Chimimiques. 1998.
- [8].https://www.notreplanete.info/environnement/metaux_lourds.php#:~:text=Les%20m%C3%A9taux%20lourds%20sont%20toxiques,le%20long%20des%20chaines%20trophiques,cons ultéle5.9.2020.
- [9] Recherche google. La pollution par les métaux lourds. <http://crdp.ac-amiens.fr/enviro/air/air-maj-3-p-3-1-hm.5-mai-2006>.
- [10] USEPA : Agence américaine de la protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency): base de données IRIS (Integrated Risk Information System),<http://www.epa.gov/iris/>
- [11] J.W. Schultze, T.Osaka , M. Datta, “Electrochemical microsystem technologies“, Taylor and Francis, pp.384, 2002.
- [12] S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011
- [13] Georges Hasch, Les capteurs en instrumentation industrielle.

[14] SBARTAÏ Amel, Conception et développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des métaux lourds dans les eaux, L'Université BAdji Mokhtar ANNABA, 09 /11/ 2014.

[15 ;17;19] file:///C:/Users/DELL/Downloads/capter-grandeur_lc_v2015-10-08.pdf;Lycée Leo DaVinci, capter-grandeur_LC_v2015-10-08.odt-ED;consultée le 02.09.2020.

[16;18 ;20] file:///C:/Users/pc/Downloads/Documents/Capteurs_4.pdf, 323_Capteurs.docx (Auteur : HOARAU Philippe - modifié le 29/08/2011

[21] Hafaid I 2009 Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications Biomédicales. Université Claude Bernard Lyon.

[22] D. Guérin : Cours de génie Électrique, 2016. TSI1 - Lycée Eiel – Dijon

[23] Jatlaoui M 2009 Capteurs passifs à transduction électromagnétique pour la mesure sans fil de la pression. Université de Toulouse.

[24] Cours de génie Électrique, 2016. TSI1 - Lycée Jules Ferry - Versailles.

[25] M.I.Rahmi ;Etude et modélisation d'électrodes a membrane polymère indicatrices d'ions. Application à la détection des tensioactifs ionique ; Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie 2000.

[26] Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet "Capteurs chimiques et biochimiques", Techniques de l'Ingénieur, Doc. R 420 ; P 360

[27] Gertrude Wenga , Mise en œuvre d'un capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium ,DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1, 09 Décembre 2013,P16.

[28] A.T. Mai, Développement de biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection de polluants organiques en phase aqueuse, Thèse d'Université, Université Claude

[29] D.R. Shankaran, K. V. Gobi, N. Miura, Sensors and Actuators B 121 2007 158–177.ernard-Lyon I, 2004.

[30]

- [31] S. Suganuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi, "SO₂ gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism", *Solid State Ionics*, Vol. 126 1999 ,pp. 175-179.
- [32] Isabelle Zdanevitch, "Veille technologique capteurs de gaz ", Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l'Air. INERIS DRC - 00-23446- AIRE - rap567-3.doc-IZd
- [33] Benoit Torbiero, "Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide ", thèse de doctorat, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, 2006.
- [34] Humenyuk.I. « developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ». Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse.2005.
- [35] S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011
- [36] W. Vastarella: "Enzyme modified electrodes in amperometric biosensors", pHD thesis,2001 .
- [37] R. S. Freire, C. A. Pessoa, L. D. Mello and L. T. Kubota: "Direct Electron Transfer: An Approach for Electrochemical Biosensors with Higher Selectivity and Sensitivity", *J. Braz. Chem. Soc*, 14-2 2003 230-243
- [38] JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., *Les Capteurs Chimimiques*. 1998.
- [39] BenAli, M., et al., *Materials Science and Engineering*, 1998: p. C6: p.53-58.
- [40] Ali, M.B., et al., Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 62(3): p. 233-237.
- [41] Levitchev, S.S., et al., Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997. 44(1-3): p. 397 401.

- [42] Morf, W.E., The principles of ion-selective electrodes and membranes transport. New York: Elsevier scientific publishing company, 1981. 2.
- [43] Koryta, J., Theory and applications of ion-selective electrodes: Part 5. *Analytica Chimica Acta*, 1984. 159: p. 1.
- [44] Fabry, P., et al., Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na⁺-selective electrode. *Sensors and Actuators*, 1988. 15(1): p. 33.
- [45] Mourzina, Y.G., et al., Copper, cadmium and thallium thin film sensors based on chalcogenide glasses. *Analytica Chimica Acta*, 2001. 433(1): p. 103-110.
- [46] Schoning, M.J., et al., Thin film sensors on the basis of chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 68(1-3): p. 254-259.
- [47] Mourzina, Y., et al., A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 71(1-2): p. 13-18.
- [48] Cali, C., Capteurs chimiques à base de verres chalcogénures destinés à la détection des ions cuivre et sulfures. Etude des mécanisme à l'interface et mesures "in situ" dans les eaux naturelles. Thèse Université Montpellier 2, 2002.
- [49] Midgley, D. and K. Torrance, *Potentiometric water analysis*. 1991. second edition.
- [50] Krysztof, R., Selectivity problems of membrane ion-selective electrodes. *Fresenius J. Anal. Chem*, 1999. 365: p. 389-397.
- [51] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Introduction and overview of electrode processes," in *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944, pp. 1-43.
- [52] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Basic potential step methods," in *Electrochemicals methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944, pp.156-225.
- [53] Ahmed FAKHRY, Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support. Applications aux (bio) capteurs , Université Pierre et Marie Curie, 08 octobre 2014.

[54] C. G. Granqvist (2002), Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science B.V, Amsterdam, p.95.

[55] Leila LAMIRI, Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne), FERHAT ABBAS – SETIF, 14 / 06 / 2011, P25.

[56] A. Bard and L. Faulkner, " Electrochemical methods: Fundamentals and applications", John Miley & sons, Inc. 2001.

[57] J . JORCIN "Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu", Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2007, pp. 12,17.

[58] Kumar. J, D'Souza. S. F, Biosens. Bioelectron 2011, 26, 4289 - 4293.

[59] Amokrane. S, Badiali. J. P, Plenum press 1992, 22, 1– 91.

[60] DAVID LOVEDAY, PETE PETERSON, BOB RODGERS. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy.JCT Coatings Tech.

[61] Randles. J, Discuss. Faraday Soc 1947, 1, 11.

[62] Leila LAMIRI, Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne), FERHAT ABBAS – SETIF, 14 / 06 / 2011, P28.