

لدي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de Génie industrielle



كلية التكنولوجيا  
الهندسة الصناعية :

## Mémoire de Master

No. Réf. : ...../...../2016

Domaine : Science et Technique  
Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés/environnement

Réalisé par :

Mr : Merzougui Hamza/Hoggas Abd Elhakim

Thème

**Elaboration d'un capteur  
électrochimique d'Or modifié pour la  
détection du Cuivre ( $\text{Cu}^{+2}$ )**

*Soutenu le 02/06/2016 devant la commission d'examen composée de :*

Prof.	Messaoud Benounis	Directeur du Mémoire
Ma1.	Kihal Rfiaa	Examineur
Dr.	Hezil Nawal	Examineur

## *Dédicaces*

---

---

*Je remercie tout d'abord notre dieu qui m'a donné la force et la puissance pour  
terminer ce modeste travail*

- *J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :*

*A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour  
moi. A la mémoire de mon père que dieu est pitie de  
Son âme et L'accueil dans son vaste paradis*

*A mes frères : LAAMARI, DJAMEL , FAYÇAL*

*A mes sœurs : AKILA , SAMIA , NORA, SOUAD, SOUHILA*

*A Très belle enfants : MOUSTAFA KAMEL, NORA, MOHAMED LAKHDAR, HADJER,  
et les petites : AMAMICHE ZINA, MERYEM.*

*A ma très cher amie et aussi mon binôme (frère) ABD ELHAKIM , et sa femme  
et Ces enfants HAOUA, MOUAAZH .*

*A NAWEL , F, et son marie NABIL, MASSAI, et la petite fille.*

*A mes très chers amis MOUHAMED, SAMIR, RACHID, NOURDDINE, NACER, RABIA , ...*

*A Mes ENSEIGNANTS : PROF MASSOUD BENOUNIS  
NAOUAR, DJAFEL, KIHAL, HICHEM, DAKHOUCHE, NASSIRA, AMINA*

*A tous mes amis et collègues du groupe de GP*

*A Tous ceux que j'aime et je respecte.*

*Hamza*

## *Dédicaces*

---

---

*Je remercie tout d'abord notre dieu qui m'a donné la force et la puissance pour  
Terminer ce modeste travail*

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :*

*A mon très chère père ,et ma mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé  
de prier pour moi.*

*A ma très chère femme :HIBA et mes très belles enfants :HAOUA,MOUADH*

*A mes frères : SAMIR, WALID . A mes sœurs :AHLEM ; ROMANA et ça petite MARIYA*

*A mon très cher ami et aussi mon frère ABDELWAHAB ,et ses enfants ROKIA et AHMED*

*A mon très cher ami et aussi mon binôme (frère) HAMZA ,et son f*

*A mes très chers amis AZZEDINE, YACINE, ABDELKADER et HAKIM*

*A Mes ENSEIGNANTS :PROF MASSOUD BENOUNIS*

*NAWAR,DJAFEL,KHAL,HICHEM,DAKHOUC,HASSIRA,AMINA.*

*A tous mes amis et collègues du groupe de GP*

*A Tous ceux que j'aime et je respecte.*

***ABD ELHAKIM***

## *Remerciements*

---

---

*Je tiens à vous remercier infiniment "ALLAH "*

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire *LCIP* de l'université de khenchela.

Je tiens à remercier, en tout premier lieu, *Prof: Benounis Messaoud* directeur de ce mémoire.

C'est un grand plaisir d'exprimer ma gratitude à mon encadreur, *Prof: Benounis Messaoud* directeur de laboratoire *LCIP* de m'avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction.

C'est grâce à lui, que j'ai pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique et humain. Je suis très reconnaissant de sa méthode attentive et de ses qualités qui m'ont été d'un grand soutien.

Je remercie également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail :

- *Dr: Mecheri Nassira*
- *Dr: Touati Amina.*

Mes remerciements et ma grande gratitude s'adressent au chef département *yacin bedyaf* et à tous les enseignants du département de génie industrielle : *Hichem , Nouare , Djeffel , Kihal , Dakhouch , Rafik*,

*Sans oublier mes amis et collègues de la promotion 2015/2016.*

## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	XI
<i>Chapitre 01</i> .....	<i>12</i>
ETAT DE L'ART SUR LES CAPTEURS .....	12
1.1. Introduction .....	12
1.2. Intérêt du control in situ et en continu des polluants écotoxiques dans l'environnement.	12
1.3. Généralités sur les capteurs.....	13
1.3.1. Définition .....	13
1.3.2. Constitution d'un capteur .....	14
1.3.3. Grandeurs d'influence .....	14
1.3.4. Classification des capteurs .....	15
1.3.5. Paramètres caractéristiques des capteurs.....	16
1.4. Capteurs chimiques et biochimiques .....	17
1.4.1. Définition .....	17
1.4.2. Les couches sensibles.....	17
1.4.3. Méthodes de transduction.....	18
1.5. Capteurs électrochimiques.....	19
1.5.1. Rappel électrochimique.....	19
1.5.2. Classification des capteurs électrochimiques.....	22
1.5.3. Capteurs potentiométriques.....	24
1.5.4. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques .....	25
1.6. Généralités sur le Cuivre .....	28
1.6.1. Le cuivre dans l'environnement.....	28
1.6.2. Utilisation industrielle.....	28
1.6.3. Principales sources de pollution.....	28
1.6.4. Conséquences sanitaires .....	28
1.6.5. Impact sur l'environnement .....	29
1.7. Les membranes pour la détection de cuivre Cu <sup>+2</sup> .....	30
1.8. Conclusion .....	31
<i>Chapitre 02</i> .....	<i>32</i>
PRESENTATION DES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES .....	32
2.1. Introduction .....	32
2.2. Voltampérométrie cyclique .....	32
2.2.1. Description.....	33

2.2.2. Principe de voltampérométrie cyclique.....	33
2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	34
2.3.1. Généralités .....	34
2.3.2. Théorie.....	35
2.3.3. Principes de base.....	36
2.3.4. Equilibre du système .....	37
2.3.5. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte :.....	39
2.4. Conclusion .....	41
<i>Chapitre 03.....</i>	<i>42</i>
<b>DETECTION DES IONS DU CUIVRE PAR UNE ELECTRODE D'OR MODIFIER AVEC CROWN.....</b>	
	<b>42</b>
3.1. Introduction .....	42
3.2. Méthodes et Matériels.....	42
3.3. Description du dispositif expérimental.....	43
3.4. Produits chimiques .....	45
3.3. Réalisation du capteur d'or et préparation des membranes .....	46
3.3.1. Réalisation de l'électrode d'Or.....	46
3.3.2. Membrane polymérique.....	46
3.3.3. Préparation de l'électrolyte (solution tampon).....	48
3.3.4. Préparation des échantillons.....	49
3.3.5. Nettoyage de l'électrode de l'Or .....	50
3.4. Caractérisation du capteur d'Or à base de l'ionophore de crown (C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> ) .....	50
3.4.1. Test de l'électrode nue et modifier avec l'ionophore de crown.....	50
3.4.2. Optimisation du PH de travail du capteur.....	51
3.4.3. Détection de cuivre par l'électrode d'Or modifiée:.....	52
3.5. Conclusion .....	56
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....</b>	
	<b>57</b>

## Liste des figures

Figure 1.1. Définition d'un capteur .....	14
Figure 1.2. Structure d'un capteur .....	14
Figure 1.3. Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur.....	17
Figure 1.4. Différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	21
Figure 1.5. Principes des mesures conductimétrique : transfert d'électron, migration d'ions .....	23
Figure 1.6. Principe des mesures potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice .....	24
Figure 1.7. Détermination expérimentale de la limite de détection d'un capteur sensible à un cation monovalent.	27
Figure 2.1. Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique.....	32
Figure 2.2. Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique.....	34
Figure 2.3. Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions.....	36
Figure 2.4. Schéma de principe d'un montage à trois électrodes .....	37
Figure 2.5. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation.....	38
Figure 2.6.(a,b). Représentation graphique des diagrammes de Nyquist et de Bode .....	40
Figure 2.7. Impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion.....	41
Figure 3.1. Potentiostat/galvanostat utilisé pour la volta-métrie .....	42
Figure 3.2 Cellule électrochimique. ....	43
Figure 3.3.a. Schéma de base d'un montage expérimental. ....	43
Figure 3.5.b. Montage expérimental.....	44
Figure 3.4. Electrode d'Or réalisée au sein de laboratoire LCIP .....	46
Figure 3.5. Crown en 3D et 2D .....	47
Figure 3.6. Solution tampon de phosphate à différents pH.....	49
Figure 3.7. Les échantillons de chlorure de cuivre dissout dans une solution tampon de phosphate à différentes concentrations ( $10^{-2}$ M à $10^{-14}$ M).....	50
Figure 3.8.(a,b). Spectres de l'électrode d'Or nue et modifier avec crown .....	51
Figure 3.9.a. Réponse du capteur d'or modifiée à différents pH dans une solution de $10^{-2}$ M de $\text{CuCl}_2$ tamponnée. ....	52
Figure 3.9.b. Courbe de calibration du capteur d'Or modifier avec du crown pour déduit pH du travail.....	52
Figure 3.10.a. Les spectres de réponse du capteur d'Or à différentes concentrations de chlorure de cuivre à pH optimal de 7.....	53
Figure 3.10.b. courbe d'étalonnage de différentes concentrations dans une solution tampon à pH = 7 avec la voltamétrie cyclique.....	53
Figure 3.11.a. spectre d'impédance du capteur d'Or à différentes concentrations de chlorure de cuivre à pH optimal de 7.....	54

Figure 3.11.b. Circuit équivalent du système étudié .....	55
Figure 3.11.c. courbe d'étalonnage de différentes concentrations dans une solution tampon à pH=7 avec spectroscopie d'impédance électrochimique.....	55

---

---

## *Liste des tableaux*

---

---

Tableau 1.1 Exemples de capteurs actifs .....	15
Tableau 1.2. Exemples de capteurs passifs .....	16
Tableau 1.3. Type membranes chalogénures pour la détection des ions $\text{Cu}^{+2}$ .....	31
Tableau 3.1. Solution tampon à différentes pH .....	49
Tableau 3.2. Calcul de Capacité du système étudier avec spectroscopie d'impédance électrochimique .....	56

## Listes des Acronymes et Symboles

### Acronymes

<b>THF</b>	Tétrahydrofuranne
<b>PVC</b>	polyvinyle chlorure
<b>DBP</b>	dibutylphthalate .
<b>PBS</b>	phosphate buffer saline
<b>SIE</b>	spectroscopie d'impédance électrochimique.
<b>ENH</b>	Électrode Normale à Hydrogène
<b>ECS</b>	Électrode de référence au calomel

### Symboles

<b>A</b>	Aire de l'électrode
<b>C</b>	Concentration de l'espèce en solution
<b>C<sub>dl</sub></b>	Capacité double couche
<b>C<sub>ox</sub></b>	Concentrations des espèces oxydé en solution
<b>C<sub>red</sub></b>	Concentrations des espèces réduites en solution
<b>E<sub>0</sub></b>	Potentiel standard
<b>E<sub>eq</sub></b>	Potentiel d'équilibre
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b>I</b>	Intensité du courant
<b>I<sub>c</sub></b>	Courant capacitif
<b>I</b>	Courant faradique
<b>R<sub>s</sub></b>	Résistance d'électrolyte
<b>R<sub>tc</sub></b>	Résistance de transfert de charge
<b>R<sub>sol</sub></b>	Résistance de solution
<b>Z</b>	Impédance
<b>j</b>	Nombre complexe
	Pulsation
<b>Z<sub>img</sub></b>	Impédance imaginaire
<b>Z<sub>re</sub></b>	Impédance réelle.

# INTRODUCTION GENERALE

---

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection d'espèces chimiques et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité, de contrôle de procédé ou de diagnostic médical rapide.

Dans le domaine de la détection des espèces chimiques, il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques. Les capteurs électrochimiques sont souvent les plus utilisées pour toute analyse électrochimique et se sont largement développées durant ces deux dernières décades.

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte. Toutefois ; la modification d'électrode permet de doter la surface conductrice ou semi-conductrice de propriétés électrochimiques ou chimiques

L'étude des transferts d'ions métalliques à l'interface d'électrode modifiée représente une base intéressante pour le développement de capteurs électrochimiques. A cet effet, l'objectif de la manipulation de surface est le développement de capteurs, le plus souvent miniaturisables .

Dans ce travail réalisé au laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP), On s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation d'un Capteur potentiométrique d'or à base de membrane polymère pour la détection des métaux. Ces membranes sont constituées de polymères sensible à base de polychlorure de vinyle (PVC) et d'ionophore permettant la reconnaissance de l'espèce à détecter.

Le premier chapitre présente des généralités sur les capteurs et particulièrement sur les capteurs électrochimiques. Dans ce chapitre, nous présentons la définition, les types des capteurs, les principes de fonctionnement, paramètres et caractérisation des capteurs .... Ensuite, nous avons mentionné le principe de l'électrochimie, l'existence, les conséquences sanitaires de le polluant étudiées dans notre travail.

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).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la réalisation d'une électrode à base d'Or, l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation du capteur électrochimique et les produits chimiques choisies. Dans le cadre du meme chapitre, les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail ont été décrits et représentés.

# Chapitre 01

## ETAT DE L'ART SUR LES CAPTEURS

---

### 1.1. Introduction

L'amélioration de la vie courante sur le plan de la santé humain et de l'environnement est une préoccupation prioritaire

Au cours des dernières décennies, les progrès considérables des techniques mises en jeu dans des domaines aussi variés que la médecine et la biologie clinique, l'agro-alimentaire ou le contrôle de la qualité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques) ont nécessité la mise au point de méthodes analytiques de plus en plus précises et sélectives ; Les capteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection .

Ce chapitre contient des généralités, différents types, paramètres et caractéristiques des capteurs électrochimiques.

### 1.2. Intérêt du control in situ et en continu des polluants écotoxiques dans l'environnement

La prise de conscience des pouvoirs publics au sujet de l'impact sanitaire d'une pollution importante est liée aux connaissances acquises sur la toxicité des différents polluants. Cet intérêt se manifeste par un durcissement et une harmonisation des législations en vigueur.

L'évolution des réglementations va dans le sens d'une diminution des teneurs autorisées en éléments nocifs, dans différents domaines tel que l'environnement.

De plus, la volonté des autorités en charge de la santé publique de prendre en compte les problèmes liés à la pollution s'illustre par le suivi permanent des concentrations en polluants. Par exemple, dans les villes industrialisées, les variations de concentration d'ozone dans l'air sont l'objet d'une attention particulière, notamment dans les périodes sensibles. Dans les cas de la pollution des eaux, le risque de transfert d'éléments toxiques vers les nappes phréatiques constitue une des préoccupations majeures des administrations compétentes. A l'heure actuelle, la quasi-totalité des contrôles des eaux se fait en laboratoire après prélèvements sur sites.

Il existe de nombreuses techniques d'analyses de polluants écotoxiques et de métaux lourds en solution. La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et la spectrométrie d'émission par

induction plasma sont des méthodes de référence pour l'analyse élémentaire de nombreux éléments [1, 2].

Ces différentes techniques d'analyse de laboratoire présentent des sensibilités compatibles aux besoins en contrôle environnemental, cependant elles présentent quelques inconvénients. Si ces techniques de laboratoire permettent des analyses fiables, l'étape d'échantillonnage peut être une source d'erreurs. En effet les conditions de transfert des prélèvements peuvent être à l'origine d'une modification du milieu

En outre, le prélèvement étant parcellaire et ponctuel, il se pose la question de la représentativité de l'échantillon analysé. Il faut noter par ailleurs que le matériel utilisé est très onéreux et nécessite une maintenance constante.

La tendance actuelle va dans le sens de méthodes d'analyse in situ et en continu. Cette alternative permet de pallier les inconvénients liés à l'échantillonnage.

Un dispositif autonome de contrôle continu in situ limiterait les opérations de maintenance sur les instruments de mesure. Il permettrait également un suivi en temps réel des fluctuations des teneurs des polluants écotoxiques de sorte à réagir rapidement en cas de pic de pollution.

Un tel dispositif, à faible coût, devrait permettre l'accès à un marché potentiel de nombreux sites à équiper en France.

Une des méthodes prometteuse et simple à mettre en œuvre est la potentiométrie. Cette technique est basée sur la mesure d'une différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de travail. Elle permet à partir de la loi de Nernst de relier le signal de sortie du dispositif de mesure à l'activité de l'espèce à analyser.

Pour ce faire les performances des électrodes sélectives doivent satisfaire aux conditions d'analyse in situ et en continu.

Nous définissons ci-après la notion de capteur et en particulier celle de capteur potentiométrique.

### **1.3. Généralités sur les capteurs**

#### **1.3.1. Définition**

Un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... (mesurande) en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant « **Figure1.1** : présente le principe d'un capteur » [3].



**Figure 1.1.** Définition d'un capteur

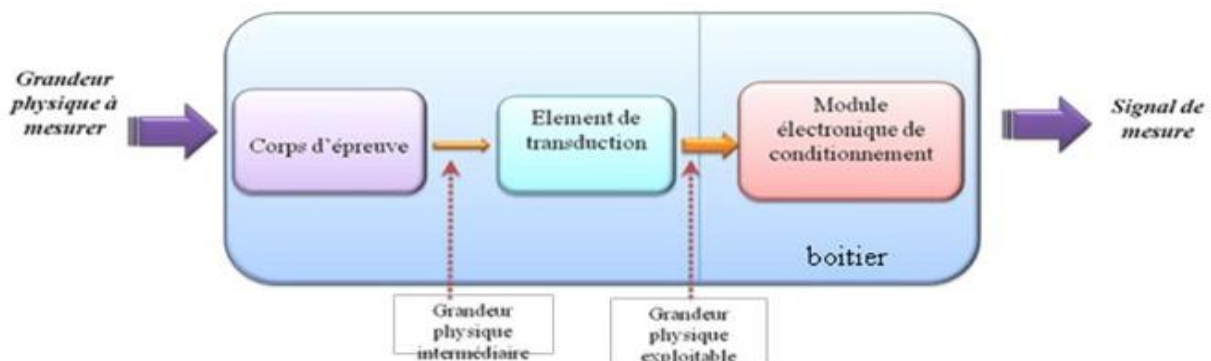
### 1.3.2. Constitution d'un capteur

Certains capteurs sont des capteurs dits « composites », c'est à dire composés de 2 parties ayant un rôle bien défini : « **Figure 1.2** »

*Corps d'épreuve* : C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer cette grandeur en une autre grandeur physique dite mesurable.

*Élément de transduction* : C'est un élément lié au corps d'épreuve qui traduit ses réactions en une grandeur physique exploitable [4].

*Le boîtier* : Le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.



**Figure 1.2.** Structure d'un capteur.

### 1.3.3. Grandeurs d'influence

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs étrangères qui, selon leur nature et leur importance, peuvent provoquer 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 ; les premiers créent des f.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;
- ✓ **La tension d'alimentation** [5];

### 1.3.4. Classification des capteurs

Suivant l'origine du signal électrique de sortie, on peut classer les capteurs en deux types :

**1.3.4.1. Capteurs actifs :** Ce type de capteurs fonctionne en générateur, dont une partie de l'énergie physique prélevée sur la mesurande 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 1.1.** 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 électromagnétique	Tension
Position (aimant) ou courant	Effet Hall	Tension

**1.3.4.2. Capteurs passifs :** Ils sont constitués d'un matériau spécifique dont l'impédance (résistance, capacité ou inductance) est sensible au mesurande. Le **tableau 1.2** résume, en fonction du mesurande, les matériaux et les effets utilisés pour réaliser la mesure.

**Tableau 1.2.** Exemples de capteurs passifs.

Mesurande	Caractéristiques électriques sensibles	Types de matériaux utilisés
Température Très basse température	Résistivité Constante diélectrique	Métaux : platine, nickel, cuivre Verres
Flux lumineux	Résistivité	Semi-conducteur
Déformation	Résistivité Perméabilité magnétique	Alliages de nickel, silicium dopé Alliages ferromagnétiques
Position	Résistivité	Matériaux magnéto-résistants : bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité Constante diélectrique	Chlorure de lithium Alumine, polymères
Niveau	Constante diélectrique	Liquides isolants

### 1.3.5. Paramètres caractéristiques des capteurs

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.

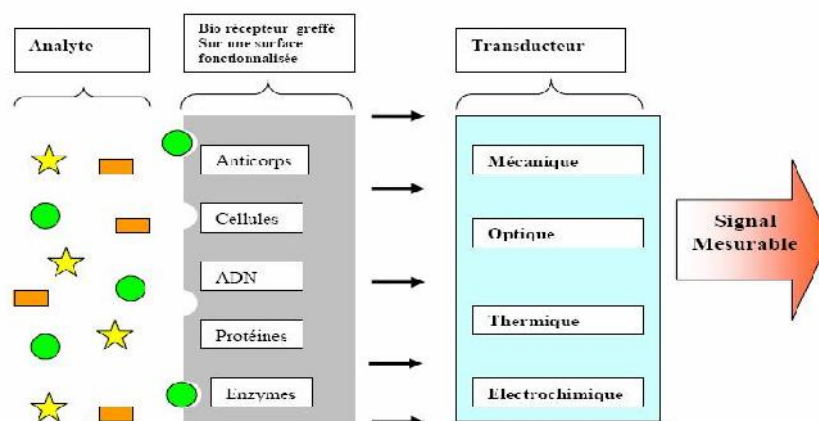
Un capteur doit être rapide, il doit donner une réponse en temps réel, chaque essai doit être

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.

## 1.4. Capteurs chimiques et biochimiques

### 1.4.1. 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 « **Figure 1-3** » 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 [6].



**Figure 1.3.** Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur [7]

### 1.4.2. Les couches sensibles

Un capteur chimique repose sur les propriétés d'une couche sensible qui fait preuve de sélectivité, sensibilité et réversibilité. La sélectivité consiste à retenir un seul composé par rapport aux autres composés présents dans le milieu. La sensibilité se traduit par la capacité de la couche à modifier une de ses propriétés en présence de l'analyte [8]. Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec une espèce chimique pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Cette dernière est souvent optimisée par dépôt du matériau (cas des oxydes métalliques, polymères)[9]

### 1.4.3. Méthodes de transduction

Même si la capacité de reconnaissance spécifique d'analytes est assurée par la couche sensible, un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur. Une méthode de transduction doit donner des informations non seulement sur la qualité de la reconnaissance mais aussi sur la quantité d'analytes reconnus. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérées ou consommées.

#### 1.4.3.1. Transducteur optique

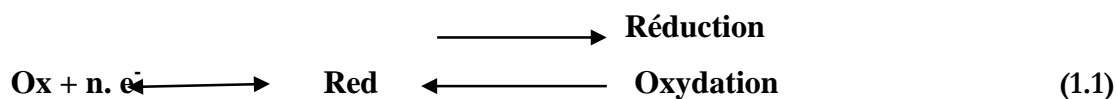
Une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les capteurs chimiques mais aussi les biocapteurs. La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques comme l'indice de réfraction, par des propriétés d'absorbance des analytes ou par des changements opto-chimiques de la zone de transduction. Le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée.

#### 1.4.3.2. 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.

#### 1.4.3.3. Les transducteurs électrochimiques

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 [10]. 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) [11]. 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 [12] :



## 1.5. Capteurs électrochimiques

### 1.5.1. Rappel électrochimique

#### 1.5.1.1. Définition :

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes technologies et techniques issues de ses travaux scientifiques (électrolyse, corrosion, piles, batteries, électrodéposition, etc.).[13]

#### 1.5.1.2. Objet de l'électrochimie :

De plus, l'électrochimie s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbone...) et, entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu...).[13]

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.

#### 1.5.1.3. 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.

#### 1.5.1.4. 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 ( $E_{eq}$ ) défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (1.3)$$

Avec :

$E$  : potentiel de l'électrode (volt).

$E_{eq}$  : potentiel standard.

$n$ : nombre de charge de l'espèce .

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

$T$  : température (en kelvin « K »).

$F$  : constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

$a_{red(ox)}$  : 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 ( $C^{sol}Ox$  et  $C^{sol}red$ ) et non plus les activités.

L'équation (1.3) devient alors :

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

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

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

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (1.5)$$

#### 1.5.1.5. 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 1.4** ». 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.

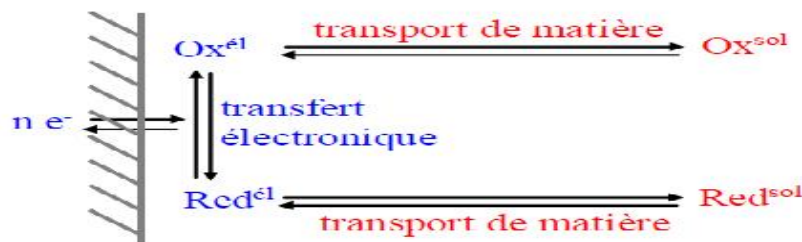


Figure 1.4. Différentes étapes d'une réaction électrochimique

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.

### 1.5.1.6. 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:

$$I = nFA \frac{dN_s}{dt}$$

Où :

A c'est l'aire de l'électrode.

N<sub>s</sub> : le nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode par unité de surface (N<sub>s</sub>=N/A).

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

## 1.5.2. Classification des capteurs électrochimiques

### 1.5.2.1. 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 [14].

### 1.5.2.2. 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) [15]. Historiquement, nous pouvons distinguer trois générations de biocapteurs ampérométriques basés sur des réactions enzymatiques, définies selon les différents mécanismes liés au transport électronique [16]. 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 [17].

### 1.5.2.3. 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 1.5** » est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule:

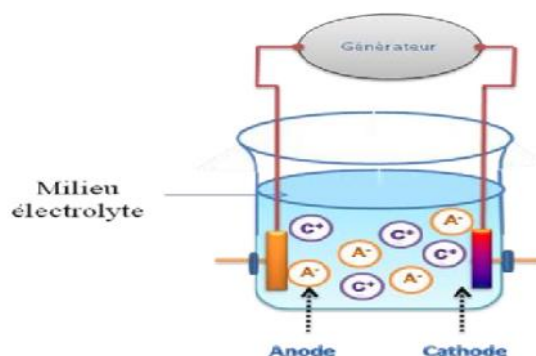
$$G = k \frac{A}{l} \quad (1.7)$$

Ou :

G est la conductance (S).

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

A la surface de sa section (cm<sup>2</sup>) et l sa longueur (cm).



**Figure 1.5.** Principe des mesures conductimétriques : 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.

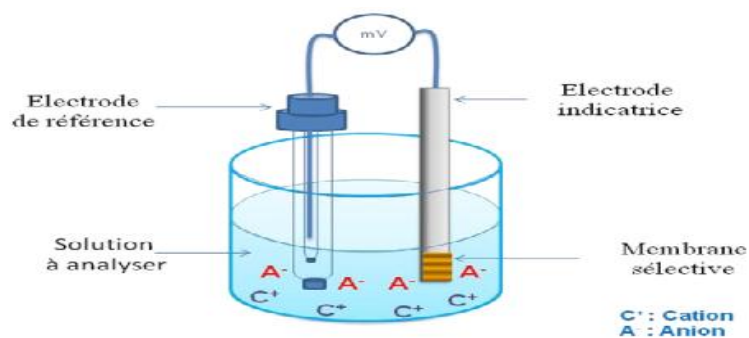
Dans un cas général, pour un électrolyte asymétrique (cas de fluides complexes), cette technique ne possède aucune sélectivité. C'est pourquoi elle est utilisée en conjonction avec des techniques de

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.

### 1.5.3. 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 1.6.** ». 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 1.6.** 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 :

#### 1.5.3.1. 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 [18], les polysiloxanes [19, 20], et le polyuréthane [21].

#### 1.5.3.2. 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  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$  [22].

**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  $F^-$  [23].

*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  $Na^+$  [24].

### 1.5.3.3. 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 [25]. Leurs caractéristiques particulières leur confèrent une sensibilité et une sélectivité remarquables vis-à-vis de nombreux ions [26]. D'autre part leur stabilité chimique [27] 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.

## 1.5.4. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques

### 1.5.4.1. 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 [28]

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  $\gamma_i$  selon la relation [17] :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (1.8)$$

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  $\text{mol.L}^{-1}$ ) est donnée par la relation suivante [29] :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (1.9)$$

#### 1.5.4.2. 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.

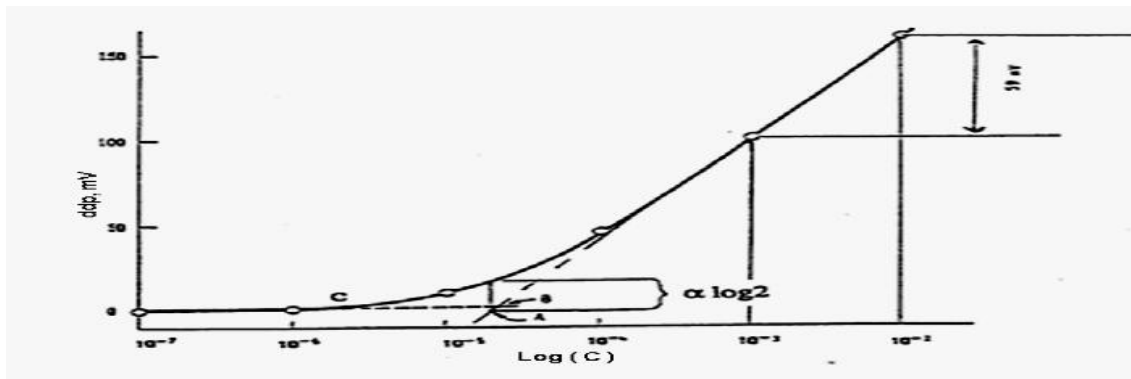
Les limites d'utilisation permettent de définir les conditions optimales de performance du capteur. Leur connaissance a une influence sur la durée de vie de l'électrode sélective. On définit ainsi pour un capteur donné des limites d'utilisation en terme de concentration de l'ion à détecter, de pH, de 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 1.6** ». Ce point est situé sur l'extrapolation de la partie linéaire et à une distance  $\text{Log } 2$  de la courbe donnant la réponse du capteur en fonction du logarithme de la concentration en ion métallique. On a :

$$= 2,3 \times \left( \frac{RT}{z_i F} \right) \quad (1.10)$$

La seconde définition définit le point B de la « **figure 1.7** » 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 1.7.** Détermination expérimentale de la limite de détection d'un capteur sensible à un cation monovalent

#### 1.5.4.3. 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.

#### 1.5.4.4. 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) [30], est utilisée pour la détermination du coefficient de sélectivité

$$E = E_0 \pm 2,3 \times \left( \frac{RT}{z_i F} \right) \text{Log} \left[ \alpha_i + \sum_{j \neq i} K_{i,j} \times a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (1.11)$$

Avec :

$a_i(j)$  : 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 interférents.

- 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.

## **1.6. Généralités sur le Cuivre**

### **1.6.1. Le cuivre dans l'environnement**

Historiquement le cuivre a été le premier métal travaillé par l'homme. Ce métal de couleur rougeâtre malléable et ductile possède une haute conductivité électrique et thermique. Dans la nature le cuivre est présent à l'état pur et sous forme de minerais oxydés et de sulfures [31, 32]. Il entre également dans la composition de nombreux alliages tels les bronzes et les laitons.

### **1.6.2. Utilisation industrielle**

Le cuivre possède des vertus bactéricides. Sa capacité à détruire les microorganismes et les bactéries est utilisée dans les canalisations de distribution d'eau, dans la fabrication de la bière et la distillation de l'alcool.

Le cuivre trouve des applications dans la marine grâce à sa résistance à la corrosion. Une des utilisations majeures des sels de cuivre comme le sulfate ou l'oxychlorure est leur emploi comme fongicides en agriculture. Dans le domaine de la mécanique et de l'électricité on retrouve de nombreux alliages à base de cuivre [32].

### **1.6.3. Principales sources de pollution**

Les apports de cuivre sont liés en partie aux retombées de poussières et surtout aux épandages de produits phytosanitaires dans les vignobles. Un apport marginal provient des stations d'épuration et d'engrais organiques enrichis en bactéricides à base de cuivre [33].

L'industrie sidérurgique libère également du cuivre dans ses effluents. D'autre part les anciens sites miniers pourraient contenir du cuivre en quantité non négligeable.

### **1.6.4. Conséquences sanitaires**

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément

le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importante de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition.

Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en plomb sont exposés à des niveaux de cuivres plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux.

L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène.

Il y a des articles scientifiques qui montrent un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents. Les recherches sur ce sujet continuent.[34]

### **1.6.5. Impact sur l'environnement**

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui basiquement signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leur rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une

période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates.

Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralenti de ce fait.

Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations. [34]

### **1.7. Les membranes pour la détection de cuivre $\text{Cu}^{+2}$**

Les caractérisations physique et électrochimique nous permettront de définir les spécificités de la membrane sensible et les conditions optimales de son utilisation. Ce tableau présente les

différentes membranes sensibles aux ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Ce tableau précise les paramètres caractéristiques de la réponse de chacune des membranes.

**Tableau 1.3.** Type de membranes chalcogénures pour la détection des ions  $\text{Cu}^{+2}$

Membrane	Domaine linéaire	Pente (mV)	Référence
Cu – As – S	$10^{-6} - 10^{-2}$	30	[35] [36]
Cu – As – Se – Te	$10^{-6} - 10^{-2}$	29	[37]
Cu – As – Se	$10^{-6} - 10^{-2}$	30	[38] [39] [40]
Cu – Ag – As – Se	$10^{-6} - 10^{-1}$	30	[41] [42] [43]
Ge – Sb – Se – Ag	-	33±10	[44]
Cu – Ge – Sb – Se	$10^{-6} - 10^{-2}$	30	[45]
Cu – Se	-	29	[46]
Cu – Ag – Se	-	29	[47]
Cu – Ag – As – Se – Te	$10^{-6} - 10^{-2}$	30	[48] [49]

## 1.8. Conclusion

Nous avons présenté les différents types des capteurs et en particulier les capteurs potentiométriques. Les paramètres intervenant sur la réponse de capteurs potentiométriques seront décrits.

Nous avons présenté enfin, sommairement, comment le cuivre se retrouve dans l'environnement. De plus, les conséquences de la pollution due à ce composé seront évoquées.

Dans cette partie nous avons montré la nécessité du suivi en continu et in situ des polluants écotoxiques dans l'environnement.

# Chapitre 02

## PRESENTATION DES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

---

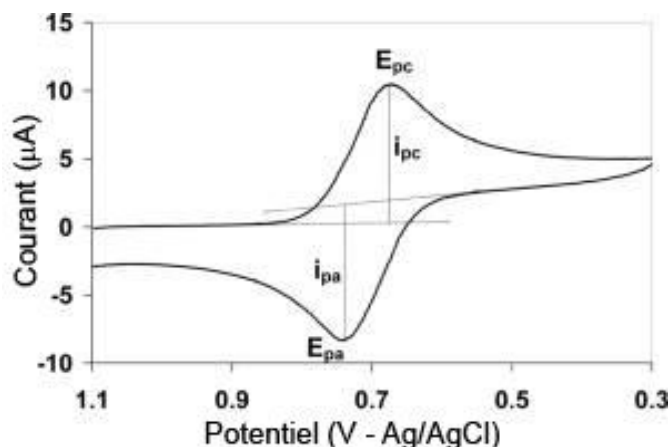
### 2.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques électrochimiques expérimentales utilisées pour l'élaboration d'un capteur dans le cadre de cette thèse. Les techniques qu'on doit travailler sont la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### 2.2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une mesure électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, et on mesure le cycle (éventuellement incomplet) que suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel « **Figure 2.1** » .

Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode dans une solution.



**Figure 2.1.** Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique

### 2.2.1. Description

Dans une expérience de voltammétrie, comme dans d'autres expériences à potentiels contrôlés, un potentiel est appliqué au système et on mesure le courant faradique de réponse, c'est-à-dire le courant dû à la réaction d'oxydo-réduction. La réponse du courant sur un intervalle de valeurs du potentiel (dit « fenêtre de potentiels ») est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite prédéterminée, dite « potentiel d'inversion », à partir de laquelle, le sens du balayage du potentiel est inversé. La même fenêtre de potentiel est alors balayée dans le sens opposé pour revenir au potentiel de départ : le potentiel parcourt donc un cycle de valeurs. Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse) mais ces deux réactions n'étant pas nécessairement symétriques, le cycle du courant faradique produit par le potentiel peut ne pas être complet.

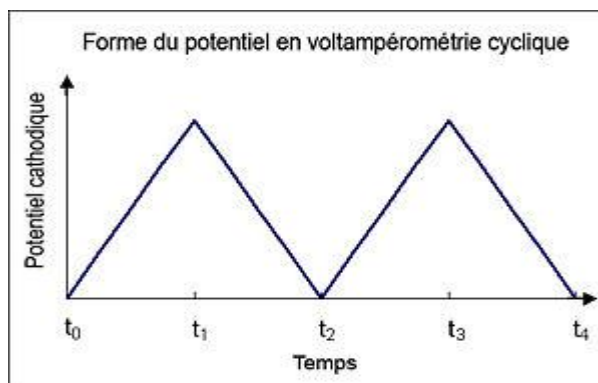
La technique de voltammétrie cyclique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés (soit s'ils dépendent d'une quelconque réaction chimique).

Pour la majorité des expériences, les espèces électroactives se trouvent sous la forme d'une solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure.

La méthode utilise une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électroactivité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée).[50]

### 2.2.2. Principe de voltampérométrie cyclique

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme montré ci-contre « **Figure 2.2** » .



**Figure 2.2.** Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) fonction du potentiel ( $E$ ). Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique.

Ainsi, par exemple, si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers l'électrode de surface, le pic de courant sera proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.[50]

## 2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

### 2.3.1. Généralités

L'impédance électrochimique est généralement mesurée par application d'un potentiel alternatif à une cellule électrochimique et de mesurer le courant à travers la cellule. On applique une excitation sinusoïdale (potentiel). 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,...) [51- 52- 53].

Cette technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques inter-faciales [54-55],

permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence : les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [56].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal défini comme un phénomène rapide et le transport de matière 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.

### 2.3.2. 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  $I$ .

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.1)$$

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 électrotechnique 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.

$$Z = \frac{U}{I} \text{ en ohms } (\Omega) \quad (2.2)$$

Avec :

- U en Volte.
- 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 :

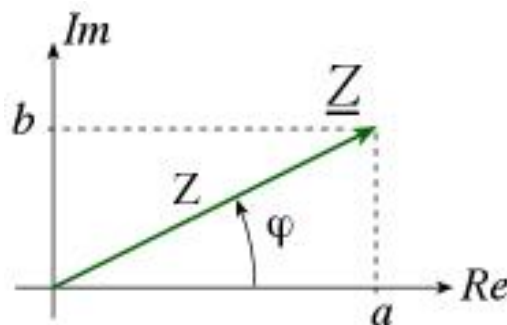
$$Z = a + i b \text{ (ou } Z = a + j b) \quad (2.3)$$

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

Le symbole habituellement utilisé en mathématique pour représenter un imaginaire pur et 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 2.3.** » .



**Figure 2.3.** Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions

### 2.3.3. Principes de base

La technique de l'impédance électrochimique utilise un système de trois électrodes plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique.

Le montage utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance comprend les trois électrodes suivantes « **Figure 2.4** »:

- Electrode de travail
- Electrode auxiliaire dite aussi (contre électrode)
- Electrode de référence au calomel saturé.

Les trois électrodes sont reliées à un montage constitué de la chaîne de mesure, Potentiostat.

Le Potentiostat 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. 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. [60].

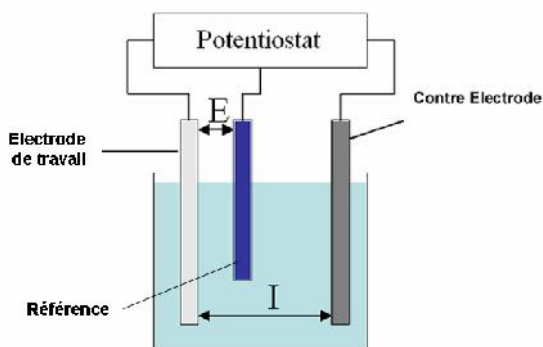


Figure 2.4. Schéma de principe d'un montage à trois électrodes [61].

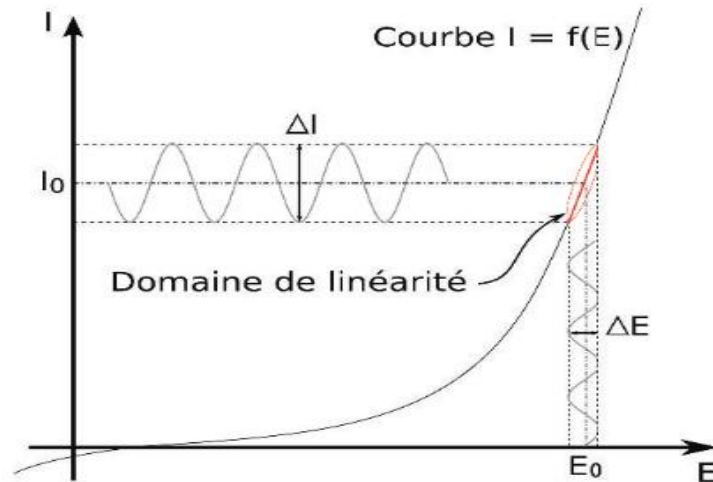
#### 2.3.4. Equilibre du système

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 2.5** ».



**Figure 2.5.** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation.

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

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.4)$$

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

$$\omega = 2\pi f \quad (2.5)$$

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

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.6)$$

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

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.7)$$

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

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.8)$$

Et la réponse de courant :

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (2.9)$$

L'impédance est alors représentée par un nombre complexe,

$$Z_{(\omega)} = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (2.10)$$

### 2.3.5. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte :

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution.

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. La chute ohmique est classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte  $R_e$  [63]. L'impédance de la chute ohmique est

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \quad (2.11)$$

#### 2.3.5.1. Impédance de la double couche

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [64]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. 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 :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Avec, } C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (2.12)$$

Où  $C$  est la capacité,  $\epsilon$  la permittivité relative du diélectrique,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $A$  l'aire de réaction et  $e$  l'épaisseur du diélectrique.

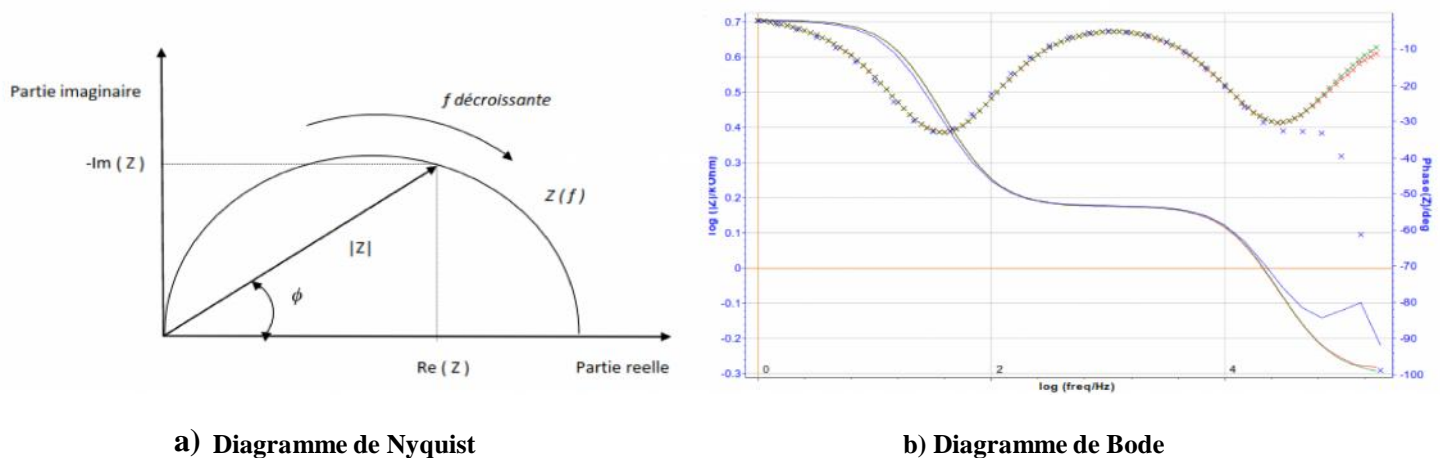
#### 2.3.5.2. Résistance de transfert de charge $R_{tc}$

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée [65], elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ ,

#### 2.3.5.3. Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z(\omega)$  en abscisse et  $-Z(\omega)$  en ordonnée. La représentation de Bode

est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\phi$  sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques « **Figure 2.6.a,b** ».



**Figure 2.6(a,b).** Représentation graphique des diagrammes de Nyquist et de Bode

#### 2.3.5.4. Schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine, etc....) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance  $R$ , capacité  $C$ , inductance  $L$ ) associés aux phénomènes physico-chimiques observés [66].

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance  $R$ , la capacité  $C$  ou même l'inductance  $L$  dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L = jL\omega \quad (2.13)$$

Qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par

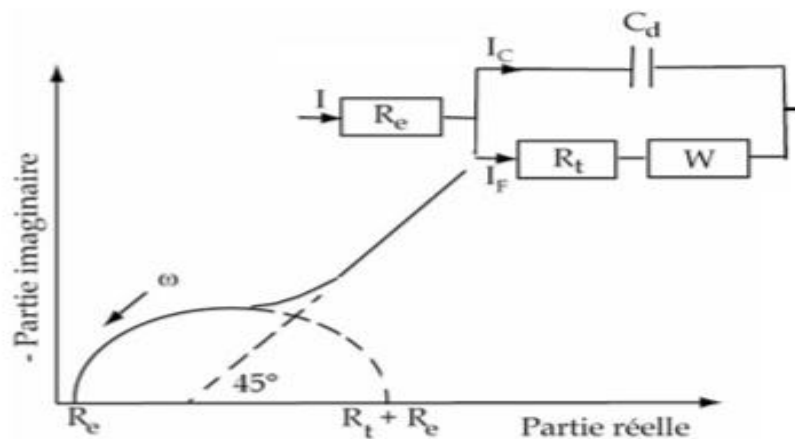
exemple) [67].

D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg, qui caractérise les phénomènes de transport de masse (diffusion), qui apparaît lorsque le porteur de charge diffuse à travers un matériau.

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ou} \quad Z_W = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{j2\pi f}} \quad (2.14)$$

où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. L'impédance de Warburg est représentée dans le plan complexe, par une droite à 45° des axes « **Figure 2.7.** » [68].



**Figure 2.7.** Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion

## 2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté, d'abord, le principe physique des différentes techniques expérimentales qui seront exploitées pour l'élaboration d'un capteur électrochimique d'Or modifier par le Benzo-18-crown-6 dans ce travail.

-La méthode d'impédance est basée sur l'interprétation des valeurs de la résistance de transfert et la capacité de la couche en termes de phénomène à l'interface.

-La voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode dans une solution.

# Chapitre 03

## DETECTION DES IONS DU CUIVRE PAR UNE ELECTRODE D'OR MODIFIER AVEC CROWN

### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons premièrement la réalisation d'une électrode d'Or. Deuxièmement l'étude d'un capteur sensible pour la détection des ions de cuivre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) en solution par spectroscopie d'impédance et voltamétrie cyclique.

La détection des ions de cuivre est basée sur l'utilisation d'une électrode sélective d'Or modifiée par un dépôt d'une membrane polymérique à base de Benzo-18-Crown-6-éther.

### 3.2. Méthodes et Matériels

Potentiostat/galvanostat piloté par un logiciel de travail Ec-Lab « **figure 3.1** »



**Figure 3.1.** Potentiostat/galvanostat utilisé pour la volta-métries.

Une cellule électrochimique de  $25 \text{ cm}^3$  qui contient les trois électrodes. Elle a un couvercle contenir scinque orifices (trois pour les trois électrodes, un pour l'injection, et le dernier pour le dégagement des gazes) « **Figure 3.2** »



Figure 3.2. Cellule électrochimique.

### 3.3. Description du dispositif expérimental

Les mesures en courant continu sont très aléatoires, il sera nécessaire d'étudier le comportement de l'électrode modifiée soumise à un courant alternatif de fréquence variable. On ne parle plus de résistance électrique mais d'impédance complexe. L'appareillage permettant d'effectuer ces mesures est constitué d'une cellule comprenant trois électrodes connectées à l'EC-LAB représenté par la « **figure 3.3.(a,b)** ». Pouvant travailler à des fréquences variant entre 100 kHz à 100 mhz. Le choix d'une amplitude de 10 mV constitue un bon compromis pour obtenir à la fois une bonne sensibilité et une sélectivité satisfaisante à l'analyse. Le diagramme de Nyquist représente aisément l'impédance dans le plan complexe  $Z_{\text{img}}$  en fonction de  $Z_{\text{re}}$ , le logiciel EC-Lab nous permis d'analyser ces diagramme afin de déterminer les circuits électroniques équivalents au cellule.

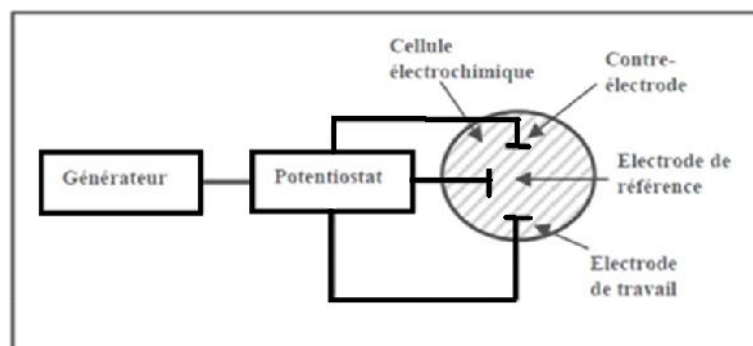
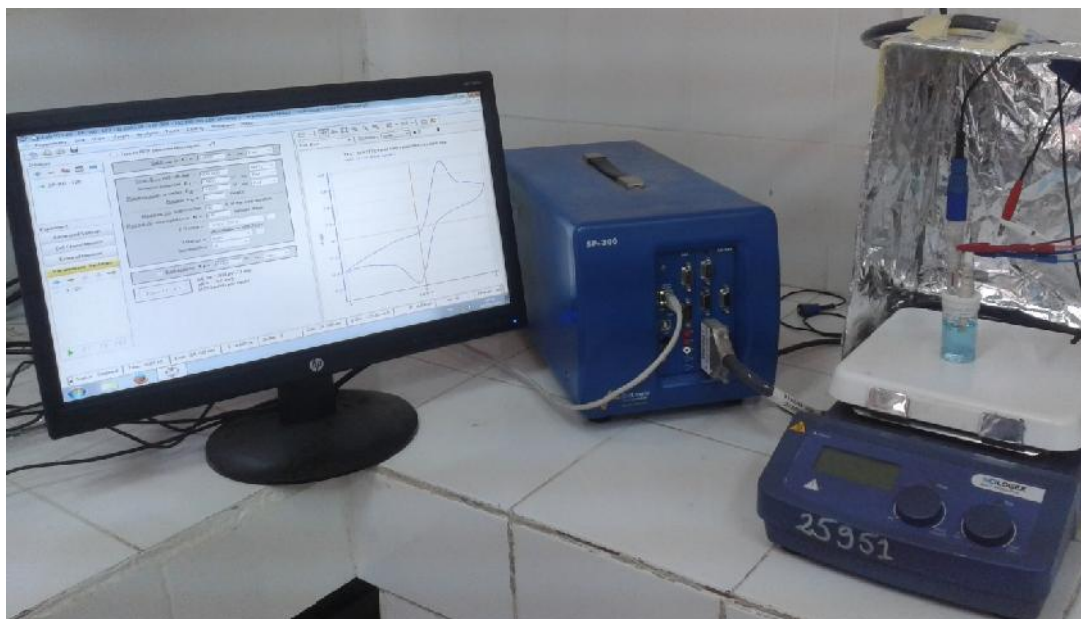


Figure 3.3.a .Schéma de base d'un montage expérimental.



**Figure 3.3.b.** Montage expérimental.

Le montage illustré ci-dessus est composé d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes:

- **Electrode de travail**

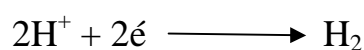
L'Electrode de travail (est encore nommée électrode indicatrice), où s'effectue la réaction redox, est une électrode d'Or attachée à une tige. Elle est lavée avant chaque enregistrement avec l'acétone puis du piranha.

- **Contre électrode**

L'électrode auxiliaire est utilisée d'une part pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence et d'autre part de minimiser les effets de la chute ohmique. On introduit cette électrode, généralement en platine, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte support à la solution à analyser.

- **Électrode de référence**

Pour les solutions aqueuses, l'électrode de référence adoptée par convention internationale pour exprimer les potentiels d'électrode relatifs est l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH), correspondant au système électrochimique:



Dans la pratique, l'ENH étant d'une utilisation difficile, on lui préfère des électrodes de référence «opérationnelles» basées sur d'autres systèmes électrochimiques. Pour les solutions

aqueuses, les deux principales sont:

- ✓ Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturé, électrode de référence au calomel (ECS).
- ✓ Ag/AgCl/KCl saturé, électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl)

Enfin, l'électrode de référence sert uniquement à mesurer des variations de potentiel car elle reste à un potentiel fixe grâce à une concentration maintenue constante en ions en son sein.

- **La cage faradique**

L'utilisation d'une cage faradique reste indispensable pour pouvoir éliminer les interférences électriques.

- **Electrolyte support**

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électro-actif donc « indifférent » vis-à-vis des réactions aux électrodes. Son emploi permet de rendre la solution plus conductrice et de minimiser le courant de migration. Les ions de cette substance additionnelle interviennent principalement pour assurer le transport du courant électrique au sein de la solution électrolytique, sans nécessiter d'un fort champ électrique donc avec une chute ohmique de tension minimale.

- **L'agitation de la solution**

Elle s'effectue grâce à un barreau magnétique qui tourne à vitesse constante et fait tendre à la ré-homogénéisation du liquide appauvri en substances. La durée de l'agitation sera fonction de la durée de la pré-concentration, les étapes étant simultanées.

### 3.4. Produits chimiques

Les composés chimiques utilisés au cours de notre travail étaient les produits suivants:

- ❖ Analyte : Chlorure de Cuivre. CuCl<sub>2</sub>.
- ❖ Polymère: PVC (polyvinyle chlorure).
- ❖ Plastifiant: DBP (dibutylphtalate).
- ❖ Solvants: THF (tetrahydrofuranne).
- ❖ Ionophore: crown (benz-18-crown-6-ether).
- ❖ Sels de fond : Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et Acide cétrique.
- ❖ Piranha est composé de : (2/3) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et (1/3) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- ❖ Acétone.
- ❖ EDTA (Ethylène Diamine Tétraacétique).
- ❖ Ferrocyanure.

### 3.3. Réalisation du capteur d'or et préparation des membranes

#### 3.3.1. Réalisation de l'électrode d'Or

L'électrode utilisée dans ce travail est une électrode d'or réalisée au laboratoire du **LCIP**. Elle se compose de trois parties « **Figure 3.4** » :

- 1- Un 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**.
- 2- 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.
- 3- Un tube en céramique de longueur de **5 cm (50 mm)**, de diamètre extérieur de **7 mm** et diamètre intérieur de **2 mm**.



**Figure 3.4.** Electrode d'Or réalisée au sein de laboratoire LCIP.

#### 3.3.2. Membrane polymérique

##### 3.3.2.1. Composition de la membrane polymérique

La membrane est constituée de :

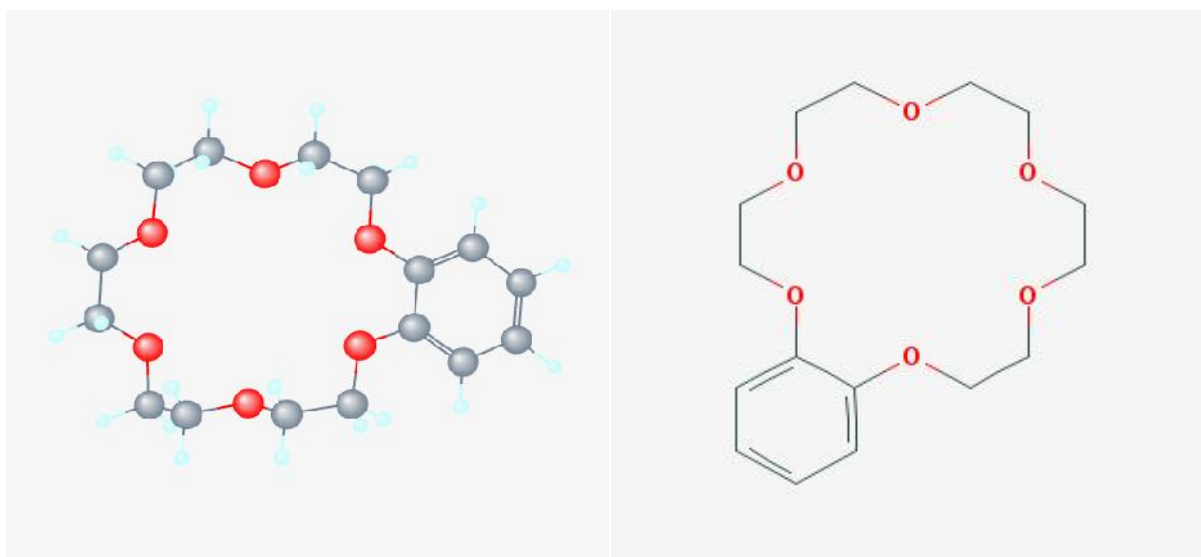
❖ **Benzo-18-crown-6** ( $C_{16}H_{24}O_6$ )

L'éther couronne est un polyéther macrocyclique dont la structure contient de l'hydrogène, du carbone et des atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est confiné entre deux atomes de carbone et présente une conformation avec un trou (donc appelé "couronne"). Les noms communs des éthers en couronne ont un préfixe pour désigner le nombre total d'atomes dans le cycle et un suffixe pour désigner le nombre d'atomes d'oxygène dans le cycle. Par exemple, 15-couronne-5 est composé de 15 atomes dans le cycle, dont 5 sont Oxygène et dont 10 Carbone.

A titre d'éther, les éthers couronnes sont solubles dans des solvants non polaires. L'extérieur de

l'anneau est hydrophobe. La taille de la cavité centrale intérieure, système cyclique condensé, et des chaînes latérales et les groupes fonctionnels déterminent la capacité de solvabilité du cation et la puissance d'hydrophobe. « **Figure 3.5** »

La principale caractéristique de l'éther couronne est la complexation des oxygènes d'éther avec diverses espèces ioniques. Si les éléments métalliques passent à travers le centre du trou, ils adhèrent à des atomes d'oxygène. Le composé de la couronne est ensuite appelé la chimie "hôte-invité"; Crown Ether agit en tant que «hôte» en prenant des espèces ioniques comme son «invité». Composés de la Couronne verrouille atomes d'hôtes dans une solution et enroulent autour d'elle. Les éthers couronnes sont utilisés dans PTC système (catalyseurs de transfert de phase), et pour favoriser la solubilité des composés inorganiques dans des solvants organiques pour favoriser la réaction chimique. Chimie 'Host-Guest' des éthers couronnes peut être une clé pour identifier le mouvement des éléments essentiels dans le corps et peut jouer le rôle de réactions biologiques très complexes telles que les fonctions enzymatiques, qui peuvent être appliquées pour développer de nouveaux produits pharmaceutiques. D'autres composés qui ont la cavité hôte comprennent les cyclodextrines, les calixarènes, cucurbiturile et porphyrines .[69]



**Figure 3.5.** Crown en 2D et 3D.

#### ❖ PVC :

Le PVC est la matrice la plus communément utilisée ; cependant il faut reconnaître sa faible adhérence à la surface [70], elles perdent le plastificateur avec le temps et leur utilisation ne se justifie que pour un usage unique il a une faible durée de vie.

Néanmoins, il existe plusieurs méthodes pour améliorer son adhérence : traitement chimique de la surface, attachement mécanique de la couche, introduction d'une couche hydrogel. Il est aussi possible d'utiliser d'autres matériaux alternatifs (polysiloxane, polyHEMA/ siloprene,

polurethane/acrylate, polyimide,...).

En effet l'utilisation des polymères dans le domaine des capteurs et électrodes modifiée est d'un intérêt réel [71,72], ils offrent beaucoup d'avantages pour la technologie des capteurs chimiques.

#### ❖ DBP :

Le phtalate de dibutyle (appelé couramment DBP) est utilisé essentiellement comme plastifiant pour les matières plastique et élastomères, en particulier les polymères de chlorure de vinyle, de l'acétate et de la cellulose.

A température et pression ambiante, le DBP est un liquide huileux très peu volatil incolore et presque inodore. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (10 g/l à 20 °C) mais se dissout dans la plupart des solvants organiques.

#### ❖ THF :

Le tétrahydrofurane, appelé souvent plus simplement THF, est un composé organique hétérocyclique. C'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne. On peut l'obtenir par déshydratation du butan-1,4-diol. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau[73].

### 3.3.2.2. Préparation de la membrane

L'immobilisation de la membrane 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 ( $\text{Cu}^{+2}$ ) 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.

### 3.3.2.3. 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 [74].

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.

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 tests.

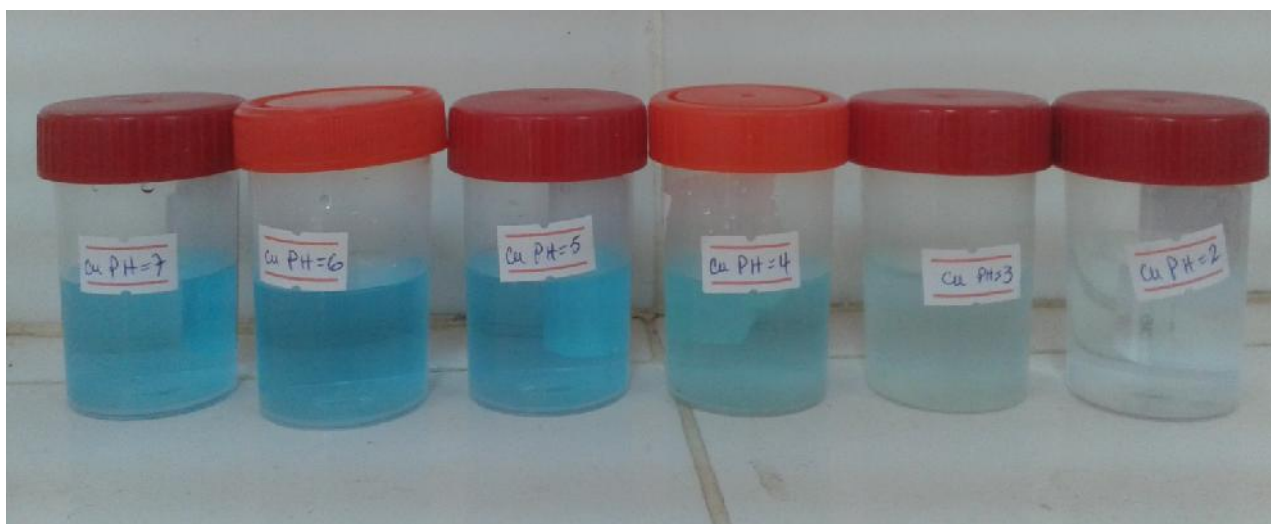
### 3.3.3. Préparation de l'électrolyte (solution tampon)

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

( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) et d'Acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ). Elle est préparée à différents pH « **Figure 3.6** » et diluée dans un volume de 200 ml d'eau distillée, avec la dissolution du sel de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) à une concentration de  $10^{-2}$  mol/l, « **Tableau 3.1** »:

**Tableau 3.1.** Solution tampon de phosphate à différents pH.

<i>pH</i>	<b>Hydrogénophosphate de sodium (<math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math>) à 0.50 M</b>	<b>Acide citrique (<math>\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7</math>) à 0.5 M</b>
2.2	<i>1.60 ml</i>	<i>39.20 ml</i>
3	<i>16.44 ml</i>	<i>31.78 ml</i>
4	<i>30.84 ml</i>	<i>24.58 ml</i>
5	<i>41.20 ml</i>	<i>19.40 ml</i>
6	<i>50.52 ml</i>	<i>14.74 ml</i>
7	<i>65.88 ml</i>	<i>7.06 ml</i>



**Figure 3.6.** Solution tampon de phosphate à différents pH.

### 3.3.4. Préparation des échantillons

La solution mère du Chlorure de Cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) a été préparée à une concentration de  $10^{-2}$  M. 0,4262 g du Chlorure de Cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) sont dissoutes dans un volume de 25 ml de solution tampon de phosphate.

Les solutions filles ont été diluées dans des solutions tampons à partir de la solution mère  $10^{-2}$  M jusqu'à une concentration de  $10^{-14}$  M. « **Figure3.7** ».



**Figure 3.7.** Les échantillons de chlorure de cuivre dissout dans une solution tampon de phosphate à différentes concentrations ( $10^{-2}$  M à  $10^{-14}$  M).

### 3.3.5. Nettoyage de l'électrode de l'Or

Le protocole de nettoyage de l'électrode d'Or se fait selon les étapes suivantes :

l'électrode d'Or est nettoyée par une solution d'acétone puis rincé avec de l'eau distillé.

Après, l'électrode est mise dans une solution de piranha pendant une demi-heure et rincée avec l'eau distillée.

## 3.4. Caractérisation du capteur d'Or à base de l'ionophore de crown ( $C_{16}H_{24}O_6$ )

### 3.4.1. Test de l'électrode nue et modifier avec l'ionophore de crown

Nous nous attacherons à analyser la réponse de l'électrode modifiée sans couche sensible afin de mettre en évidence les effets due à l'électrode ou à la solution à analyser, puis nous étudierons les effets dus à la couche sensible.

La caractérisation a été réalisée dans une solution support de Ferrocyanure avec un volume de 15 ml et une concentration de  $10^{-2}$  M qui assure une force ionique stable.

La gamme de fréquence choisie varie entre 100 kHz - 100 mHz avec une amplitude de tension alternative fixée à 10 mV.

Les résultats des essais de l'électrode d'Or nue et modifiée avec une membrane polymérique à base d'ionophore de crown ( $C_{16}H_{24}O_6$ ) ont été présentés dans la « **figure 3.8.(a,b)** ». Les essais ont été réalisés dans une solution de  $10^{-2}$  M de Ferrocyanure  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  tamponnée. Elle montre que le comportement de l'électrode d'Or a été modifié lorsque la membrane est déposée.

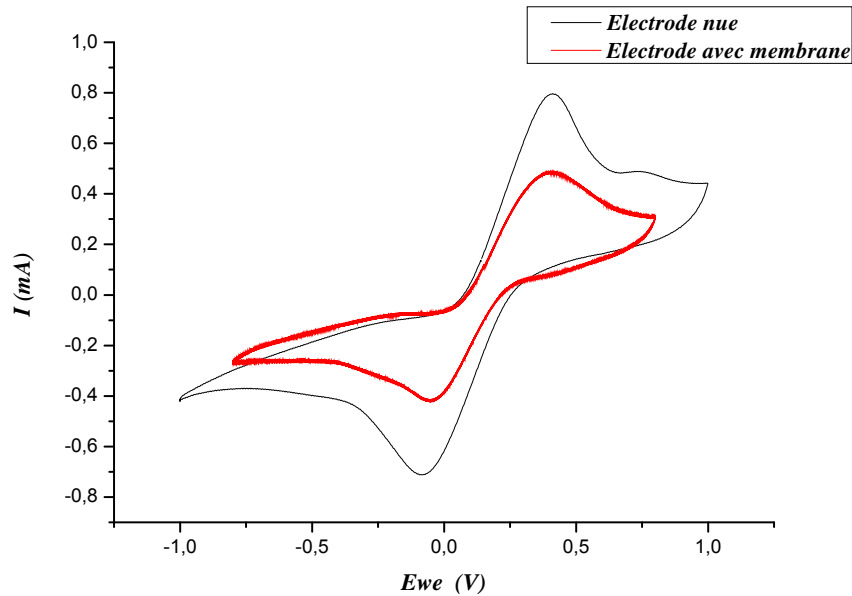


Figure 3.8.a : Spectre de voltammétrie cyclique de l'électrode d'Or nue et l'électrode modifiée avec crown.

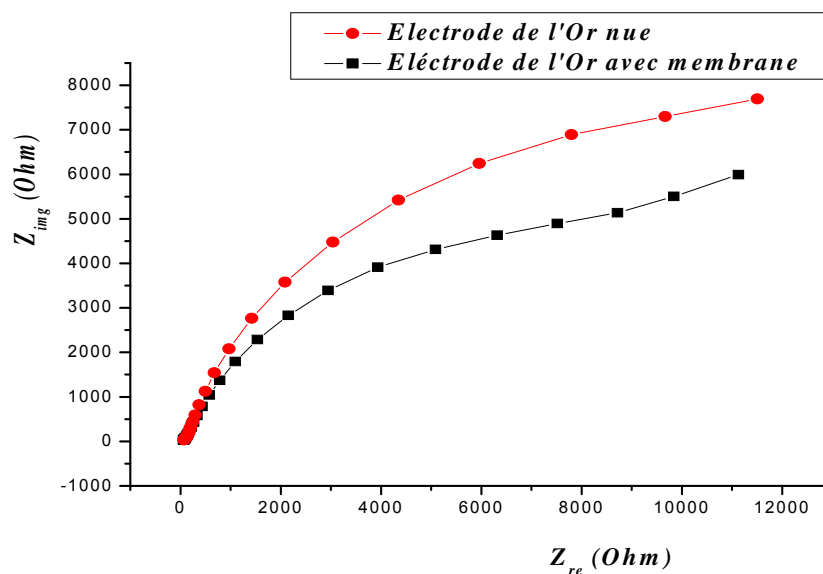
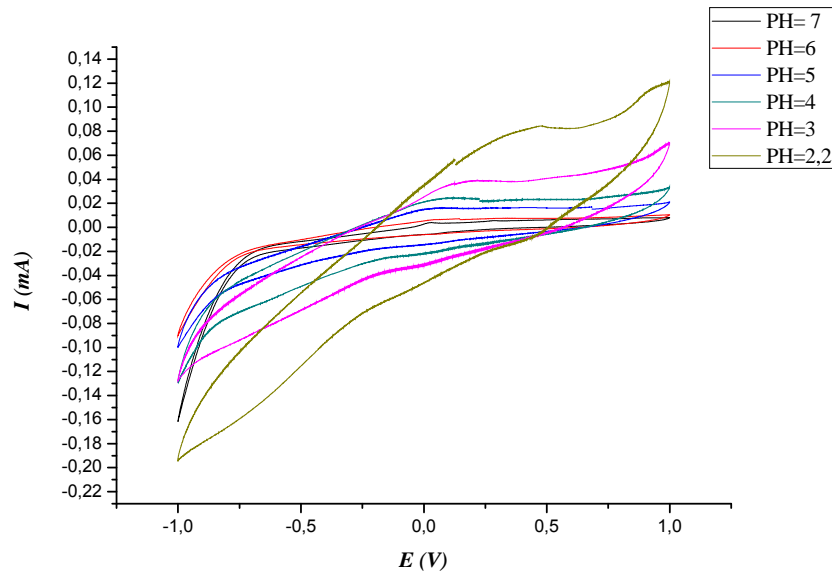


Figure 3.8.b : Spectre d'impédance de l'électrode d'Or nue et l'électrode modifiée avec crown.

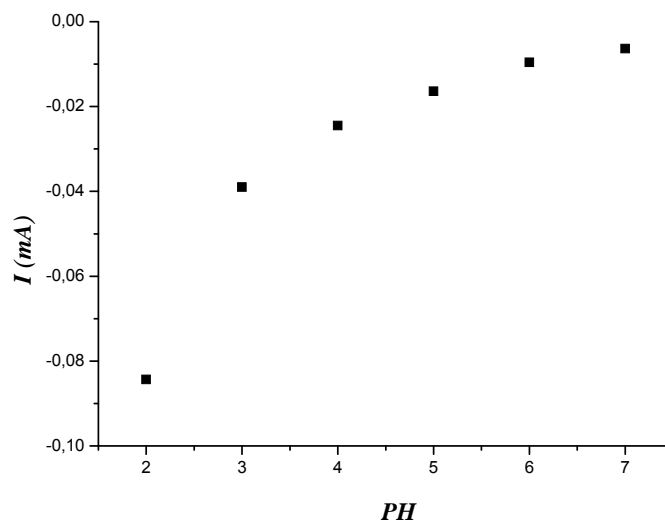
### 3.4.2. Optimisation du PH de travail du capteur

Pour l'optimisation du pH de travail, les tests des capteurs ont été réalisés dans des pH entre 2.2 et 7. Les diagrammes obtenus pour chaque pH sont représentés dans la « **Figure 3.9.a** ». Ensuite on extrait les grandeurs d'intensité à partir des pics de réductions et on trace la courbe de calibration (le courant ( $I$ ) en fonction du  $pH$  de la solution). La courbe de calibration « **Figure 3.9.b** » obtenue à partir des pics de réductions montre que le pH optimal du travail de l'électrode modifiée est de

l'ordre de 7.



**Figure 3.9.a.** Réponse du capteur d'or modifiée à différents pH dans une solution de  $10^{-2}$  M de  $\text{CuCl}_2$  tamponnée.

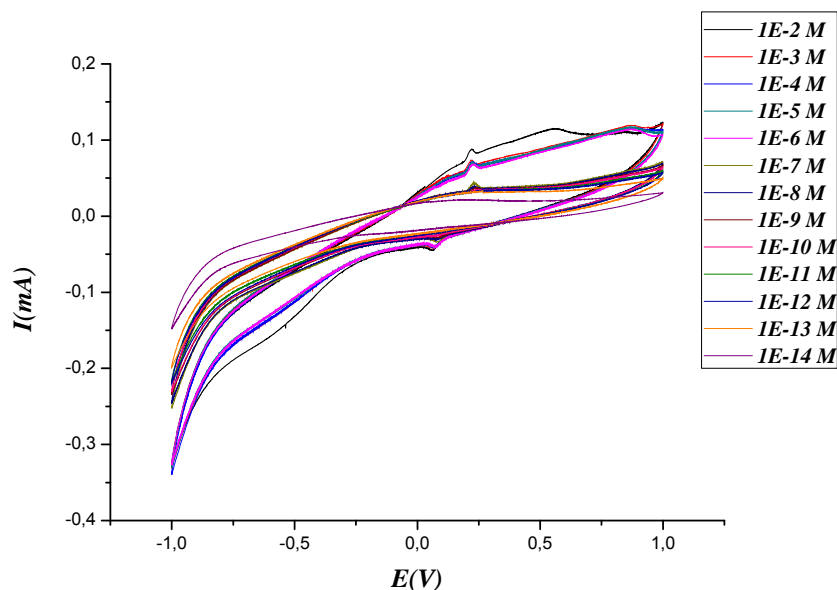


**Figure 3.9.** Courbe de calibration du capteur d'Or modifier avec du crown pour déduit pH du travail

### 3.4.3. Détection de cuivre par l'électrode d'Or modifiée:

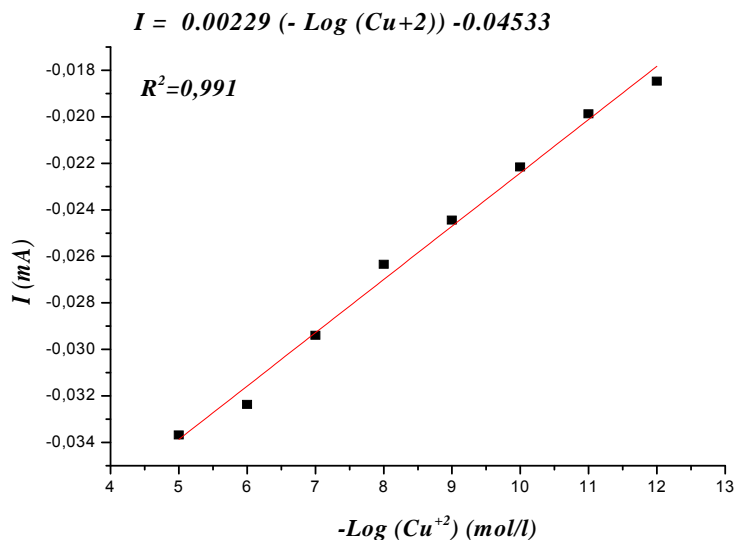
#### 3.4.3.1. Voltamétrie cyclique (CV)

Après l'optimisation du pH, le capteur a été testé dans des solutions tampons de  $\text{CuCl}_2$  de concentration  $10^{-2}$  M à  $10^{-14}$  M à pH = 7. On obtient le diagramme représenté dans la « **Figure 3.10.a** »



**Figure 3.10.a.** Les spectres de réponse du capteur d'Or à différentes concentrations de chlorure de cuivre à pH optimal de 7.

Ensuite on trace la courbe d'étalonnage de différentes concentrations dans une solution tampon de phosphate de pH égal 7 (le courant  $I$  en fonction de  $-\text{Log}(\text{Cu}^{+2})$ ). Les résultats obtenus montrent que le capteur d'Or modifiée est caractérisé par une large zone linéaire situé entre  $C = 10^{-5}$  M et  $C = 10^{-12}$  M, une limite de détection de  $10^{-12}$  M et une sensibilité de l'ordre de 0.00229 mA/decade « **Figure 3.10.b** ».

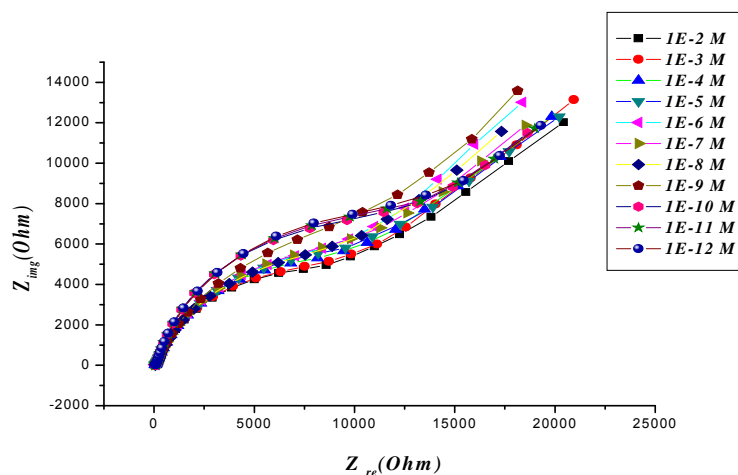


**Figure 3.10.b.** courbe d'étalonnage de différentes concentrations dans une solution tampon à pH = 7 avec la voltamétrie cyclique.

### 3.4.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique:

Dans une seconde phase, la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour caractériser le capteur électrochimique élaboré. L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes Nyquist ou Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut-être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit équivalent (CEE) composé d'un certains nombres d'éléments simples tels que la résistance de transfert, la capacité de double couche...etc.

Les diagrammes d'impédances obtenus sont représenté dans la « Figure 3.11.a ». La gamme de concentration de  $\text{Cu}^{+2}$  a été choisi de  $10^{-2}$  M à  $10^{-12}$  M et la gamme de fréquence est varié de 100 KHz a 100 mHz.



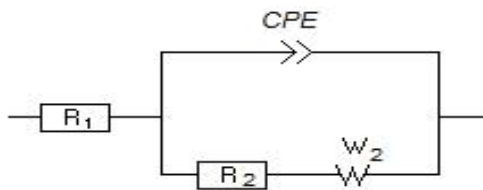
**Figure 3.11.a.** spectre d'impédance du capteur d'Or à différentes concentrations de chlorure de cuivre à pH optimal de 7.

Lorsque l'espèce à détecter se fait piégée par la couche sensible, l'impédance électrique de cette couche s'en trouve modifiée et c'est à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique qu'on met en évidence la sensibilité de la membrane et l'affinité de l'ionophore vis-à-vis de l'ion à détecter.

« La Figure 3.11.c » illustre le spectre d'impédance réalisé suite à l'injection successive de 50 $\mu$ l des différentes concentrations de chlorure de cuivre, dans le but de la compréhension et de l'identification des mécanismes réactionnels se produisant à l'interface électrode/électrolyte.

La forme du spectre d'impédance est approximativement un demi-cercle qui augmente en fonction de l'augmentation de la concentration  $\text{Cu}^{+2}$  avec une diffusion considérable.

La variation dans les spectres indique que le capteur répond et sensible aux ions de Cuivre. Les impédances observées peuvent être modélisés par le circuit équivalent, comme le montre la « Figure3.11.b »

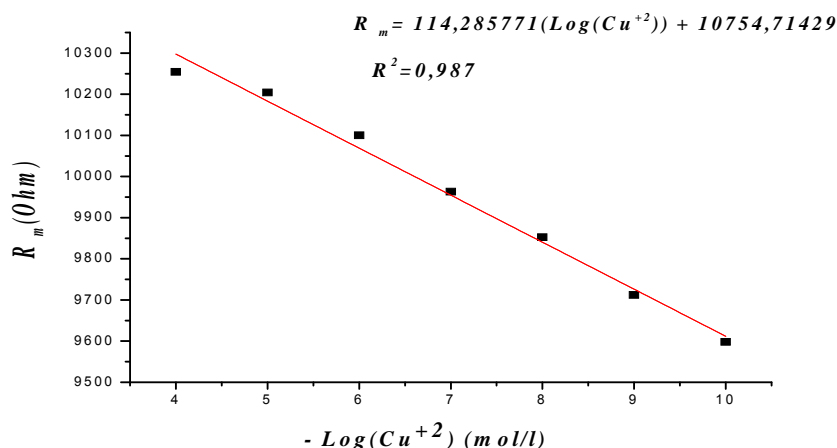


**Figure 3.11.b.** Circuit équivalent du système étudié.

Le circuit équivalent obtenu est composé de 4 composants :

- ❖ Une résistance de la solution ( $R_1$  correspond à la valeur sur l'axe  $Z_{re}$  du premier point du demi-cercle) due à la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et à la résistance des contacts électrique.
- ❖ Une résistance de transfert de charge ( $R_2$  se lit sur l'axe  $Z_{re}$  et équivaut au diamètre du demi-cercle) qui correspond au transfert de charge.
- ❖ Une capacité de la double couche  $C_{dc}$  : caractérise l'interface métal/solution qui une zone de séparation de charge. Le caractère non parfait de cette capacité traduit le caractère rugueux de la surface de l'électrode. La capacité est dite non parfaite représentée par une CPE(Constant Phase Élément).
- ❖ Warburg élément simulating the semi-infinite diffusion  $W_2$ .

Ensuite on trace la courbe d'étalonnage de différentes concentrations dans une solution tampon de phosphate de pH optimal de 7 ( $R_m$  en fonction de  $-\text{Log}(Cu^{+2})$ ). Les résultats obtenu montrent que le capteur d'or modifiée est caractérisé par une zone linéaire situé entre  $C = 10^{-4}$  M et  $C = 10^{-10}$  M, une limite de détection de  $10^{-10}$  M et une sensibilité de l'ordre de 114.285 ohm/decade. « **La Figure 3.11.c** »



**Figure 3.11.c** : courbe d'étalonnage de différentes concentrations dans une solution tampon à pH=7 avec spectroscopie d'impédance électrochimique.

Après la modélisation, on a obtenu du « tableau 3.2 » qui illustre les différents paramètres déduits et pour calculer la capacité à partir de  $C = Q.f^{(a-1)}$ .

**Tableau 3.2.** Calcul de Capacité du système étudié avec spectroscopie d'impédance électrochimique

C (mol/l)	R (Ohm)	A	Q (F.s <sup>(a-1)</sup> )	f	C (F)
10 <sup>-2</sup>	10283	0.767	3.636 E-6	19,952	1.810 E-6
10 <sup>-3</sup>	10298	0.765	3.529 E-6	20,021	1.745 E-6
10 <sup>-4</sup>	10254	0.781	2.905 E-6	22,387	1.470 E-6
10 <sup>-5</sup>	9974	0.809	2.382 E-6	19,094	1.356 E-6
10 <sup>-6</sup>	9978	0.792	2.551 E-6	20,989	1.354 E-6
10 <sup>-7</sup>	9963	0.827	1.959 E-6	19,076	1.176 E-6
10 <sup>-8</sup>	9852	0.805	2.329 E-6	17,458	1.333 E-6
10 <sup>-9</sup>	9712	0.838	2.045 E-6	14,288	1.329 E-6
10 <sup>-10</sup>	9598	0.832	1.621 E-6	24,74	0.945 E-6
10 <sup>-11</sup>	9572	0.829	1.096 E-6	23,977	0.636 E-6
10 <sup>-12</sup>	9499	0.845	1.324 E-6	23,334	0.812 E-6

D'après le tableau les grandeurs calculées des Capacités sont de l'ordre de  $1 \mu F$  pour les différentes concentrations. Ces résultats sont du même grandeur et coïncide avec ceux recommandées pour les capteurs polymériques.

### 3.5. Conclusion

La spécificité d'un capteur est obtenue par l'adjonction de la couche chimiquement sensible. Toutefois, les caractéristiques des capteurs (sensibilité et sélectivité) dépendent non seulement des couches sensibles mais aussi des structures des trois électrodes, des tensions appliqués et du type de dépôts réalisé.

Enfin, dans cette partie expérimentale nous avons analysé la réponse de l'électrode d'Or modifiée avec Crown (18-crown-6) pour la détection des ions du Cuivre par les deux techniques tels que la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Afin de faciliter l'interprétation des différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte, un circuit électrique équivalent a été déduit.

---

# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

---

Les travaux, réalisés au Laboratoire LCIP, présentés dans ce mémoire sont consacrés au développement de capteur électrochimique d'or modifié à base de Polyvinyle chlorure PVC et d'ionophore de benzo-18-crown-6 pour des applications environnementales. Le Polyvinyle chlorure (PVC) a été utilisé en tant que matrice de support pour Crown afin de lui conférer sa propriété de détection (Sensibilité).

Notre objectif est d'illustrer les diverses potentialités en présentant le travail de recherche réalisés afin de modifier l'électrode d'Or par le dépôt de membrane polymérique destiné à la détection des ions du Cuivre, et sa caractérisation par les méthodes : la voltammétrie cyclique dans un intervalle de potentiel [-1 V , 1 V] et la vitesse de balayage de 100 mV/s. Nous avons obtenu les résultats suivants : une zone linéaire situé entre  $C = 10^{-5}$  M et  $C = 10^{-12}$  M, une limite de détection de  $10^{-12}$  M et une sensibilité de l'ordre de  $2.29E-3$ . La spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée dans une gamme de fréquence de 100 KHz à 100 mHz dans une solution tampon à pH 7. les résultats obtenus montrent que le capteur d'or modifié est caractérisé par une zone linéaire situé entre  $C = 10^{-4}$  M et  $C = 10^{-10}$  M, une limite de détection de  $10^{-10}$  M et une sensibilité de l'ordre de 114.285 ohm/decade.

Par comparaison entre les résultats obtenus par les deux techniques électrochimiques, la voltammétrie cyclique semble être mieux adaptée pour les tests de caractérisation du capteur d'or modifiée par l'ionophore Benzo-18-Crown-6.

D'une manière générale nous souhaitons approfondir notre vision dans le développement des capteurs électrochimiques sélectifs à la détection du cuivre, notamment que l'ALGÉRIE accuse un important retard industriel dans ce domaine.

# Annexe

## $C = 10^{-2} \text{ M}$

Equivalent circuit:

$$R1 + Q2 / (R2 + W2)$$

$$R1 = 62,72 \text{ Ohm}$$

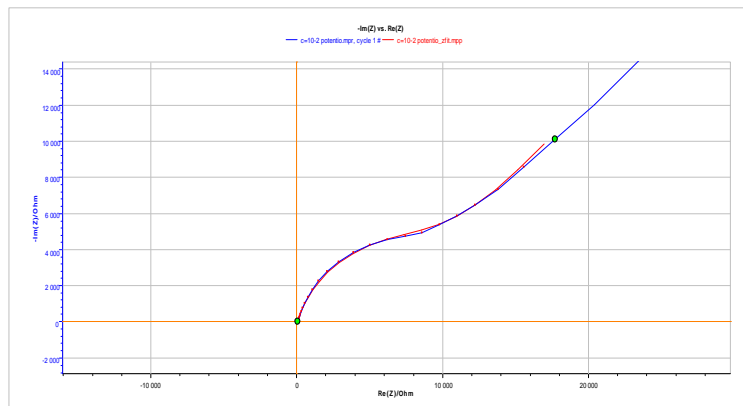
$$Q2 = 3,636e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,767 \text{ 6}$$

$$R2 = 10 \text{ 283 Ohm}$$

$$s2 = 13 \text{ 214 Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt



## $C = 10^{-3} \text{ M}$

Equivalent circuit:

$$R1 + Q2 / (R2 + W2)$$

$$R1 = 62,03 \text{ Ohm}$$

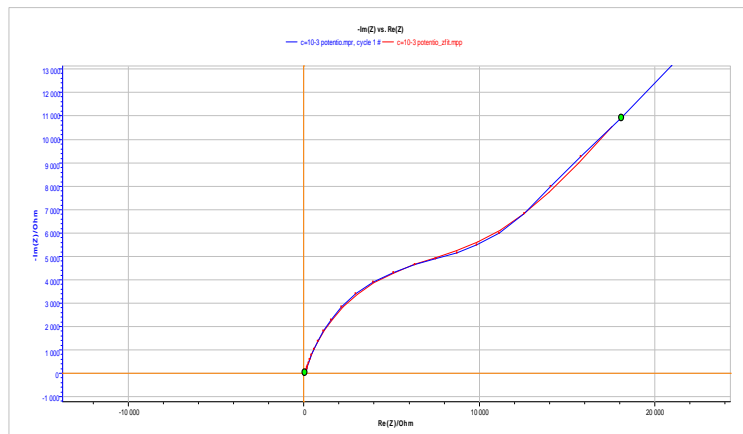
$$Q2 = 3,529e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,765 \text{ 5}$$

$$R2 = 10 \text{ 298 Ohm}$$

$$s2 = 14 \text{ 300 Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt



## $C = 10^{-4} \text{ M}$

Equivalent circuit:

$$R1 + Q2 / (R2 + W2)$$

$$R1 = 65,36 \text{ Ohm}$$

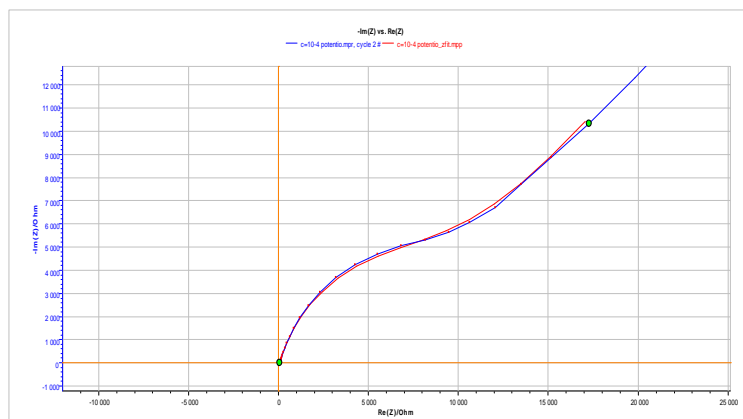
$$Q2 = 2,905e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,781$$

$$R2 = 10 \text{ 254 Ohm}$$

$$s2 = 17 \text{ 032 Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt



$$C = 10^{-5} \text{ M}$$

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/(R2+W2)$$

$$R1 = 69,75 \text{ Ohm}$$

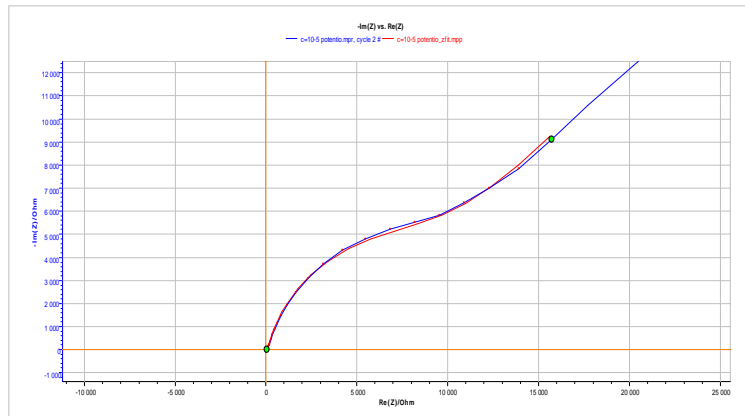
$$Q2 = 2,382e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,809$$

$$R2 = 9\,974 \text{ Ohm}$$

$$s2 = 17\,774 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt



$$C = 10^{-6} \text{ M}$$

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/(R2+W2)$$

$$R1 = 66,06 \text{ Ohm}$$

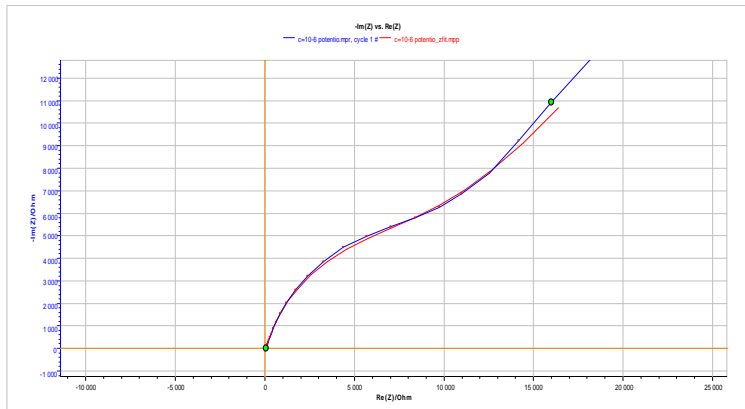
$$Q2 = 2,551e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,792$$

$$R2 = 9\,978 \text{ Ohm}$$

$$s2 = 21\,136 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt



$$C = 10^{-7} \text{ M}$$

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/(R2+W2)$$

$$R1 = 71,55 \text{ Ohm}$$

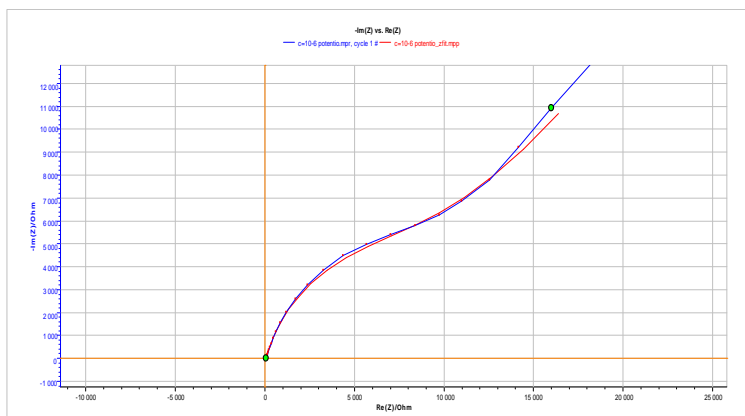
$$Q2 = 1,959e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,827\,2$$

$$R2 = 9\,963 \text{ Ohm}$$

$$s2 = 21e3 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt



$$C = 10^{-8} \text{ M}$$

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/(R2+W2)$$

$$R1 = 66,45 \text{ Ohm}$$

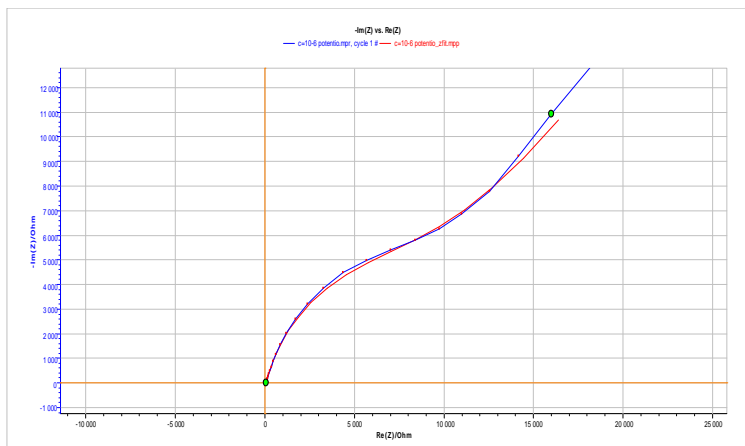
$$Q2 = 2,329e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,805$$

$$R2 = 9\,852 \text{ Ohm}$$

$$s2 = 22\,540 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt



**$C = 10^{-9} \text{ M}$** 

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/(R2+W2)$$

$$R1 = 73,33 \text{ Ohm}$$

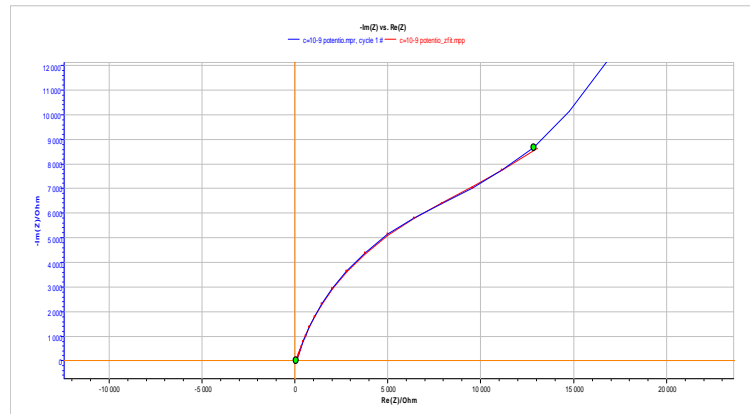
$$Q2 = 2.045 \text{ e-6 F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0.838$$

$$R2 = 9712 \text{ Ohm}$$

$$s2 = 22\,948 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

 **$C = 10^{-10} \text{ M}$** 

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/(R2+W2)$$

$$R1 = 78,32 \text{ Ohm}$$

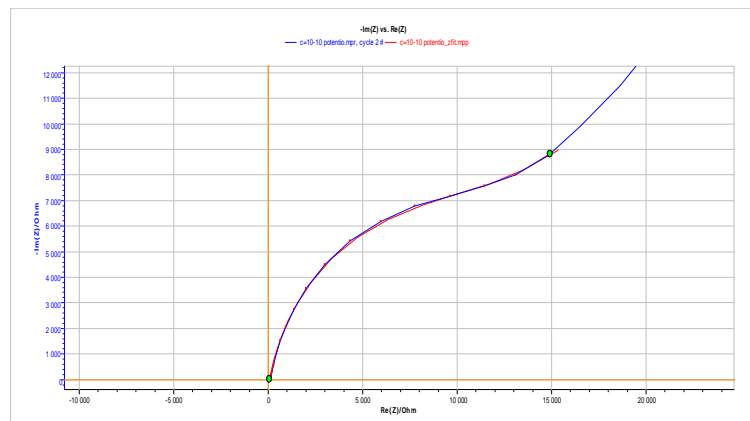
$$Q2 = 1.621 \text{ e-6 F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0.832$$

$$R2 = 9598 \text{ Ohm}$$

$$s2 = 23\,023 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

 **$C = 10^{-11} \text{ M}$** 

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/(R2+W2)$$

$$R1 = 81,31 \text{ Ohm}$$

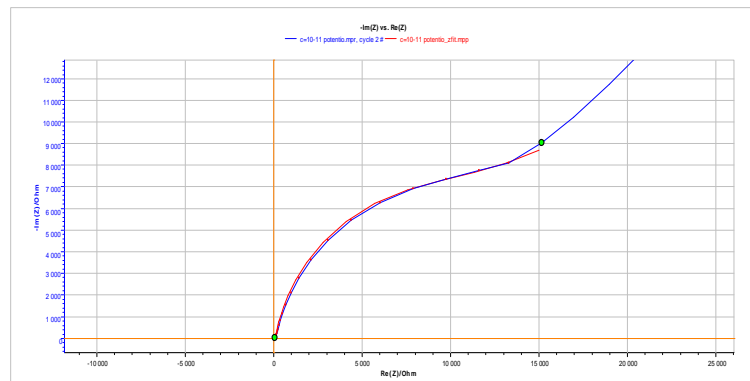
$$Q2 = 1.096 \text{ e-6 F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0.829$$

$$R2 = 9572 \text{ Ohm}$$

$$s2 = 23\,620 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

 **$C = 10^{-12} \text{ M}$** 

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/(R2+W2)$$

$$R1 = 74,49 \text{ Ohm}$$

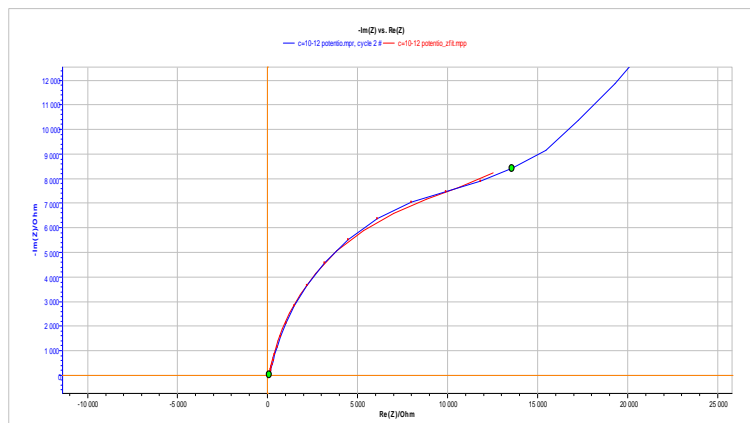
$$Q2 = 1.324 \text{ e-6 F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0.845$$

$$R2 = 9499 \text{ Ohm}$$

$$s2 = 23\,960 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt



## Références Bibliographiques

- [1] Komarek, J. and J. Holy, Determination of heavy metals by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite probe. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1999. 54(5): p. 733.
- [2] Szpunar, J., et al., Validation of the determination of copper and zinc in blood plasma and urine by ICP MS with cross-flow and direct injection nebulization. *Talanta*, 1997. 44(8): p. 1389.
- [3] Georges Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Edition: 4, Publié par Dunod, 1993, pages 816.
- [4] S. Poujouly IUT CACHAN / Module2-Capteurs : Capteurs – présentation dispositifs capteurs impedimetriques, Thèse de doctorat de L'école Centrale de Lyon, N° d'ordre : 2005 – 49
- [5] Georges Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Edition: 4, Publié par Dunod, 1993, pages 818.
- [6] Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet "Capteurs chimiques et biochimiques", *Techniques de l'Ingénieur*, Doc. R 420 ; P 360.
- [7] Ababsa Zine el abidine, "Elaboration d'un biocapteur d'ADN à partir de monocouches auto-assemblées", Rapport de Stage de M 2 Recherche de Chimie Bioorganique et Bioinorganique, 2007/2008.
- [8] Laurent Elisabeth, "matériaux mésomorphes a empreinte moléculaire pour le développement d'un capteur de pesticides", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2008).
- [9] Thomas Mazingue, "Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques", thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2005).
- [10] S. Suganuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi, "SO<sub>2</sub> gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism", *Solid State Ionics*, Vol. 126 (1999) ,pp. 175-179.
- [11] 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.
- [12] 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).
- [13] John Newman et Karen E. Thomas-Aleya, *Electrochemical Systems*, wiley-interscience, 2004, p 647.
- [14] Humenyuk.I. « developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ». Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse.2005.
- [15] S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011
- [16] W. Vastarella: "Enzyme modified electrodes in amperometric biosensors", PhD thesis,2001 .
- [17] 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.
- [18] JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., *Les Capteurs Chimimiques*. 1998.
- [19] BenAli, M., et al., *Materials Science and Engineering*, 1998: p. C6: p.53-58.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Morf, W.E., *The principles of ion-selective electrodes and membranes transport*. New york: Elsevier scientific publishing company, 1981. 2.
- [23] Koryta, J., *Theory and applications of ion-selective electrodes: Part 5*. *Analytica Chimica Acta*, 1984. 159: p. 1.
- [24] Fabry, P., et al., Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na<sup>+</sup>-selective electrode. *Sensors and Actuators*, 1988. 15(1): p. 33.
- [25] [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.

- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Midgley, D. and K. Torrance, *Potentiometric water analysis*. 1991. second edition.
- [30] Krysztof, R., Selectivity problems of membrane ion-selective electrodes. *Fresenius J. Anal. Chem*, 1999. 365: p. 389-397.
- [31] Atkins, P. and L. Jones, *Chimie: Molécules, Matière, métamorphoses*. De Boeck Université, 1998.
- [32] J. Bernard, M., *Cours de chimie minérale*. Dunod, 1994. 2<sup>e</sup> édition .
- [33] Pichard, A., *Cuivre et ses dérivés*. INERIS: fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2005. version N°1 - février 2005
- [34] <http://www.lenntech.fr/data-perio/Cu.htm>
- [35] Jasinski, R., *A chalcogenide glass electrode sensitive to cupric ions*. *Journal of Electrochemical Society*, 1974. 121: p. 363-370.
- [36] Cali, C., et al., *Copper (II) selective electrode based on chalcogenide materials: study of the membrane/solution interface with electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy*. *Materials Science and Engineering: C*, 2002. 21(1-2): p. 3.
- [37] Owen, A.E., *Chalcogenide glass as ion-selective materials for solid-state electrochemical sensor*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980. 35 - 36 (2): p. 999-1004.
- [38] Tohge, N., *Copper-containing chalcogenide glasses as electrode materials sensitive to cupric ions*. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1983. 91(1): p. 32-37.
- [39] Tohge, N. and M. Tanaka, *Chalcogenide glass electrodes sensitive to heavy metal ions*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986. 80(1-3): p. 550-556.
- [40] Bychkov, E.A., et al., *Cu<sup>2+</sup>-selective thin films for chemical microsensors based on sputtered copper-arsenic--selenium glass*. 1995. 25(1-3): p. 733.
- [41] Vlasov, Y.G. and E.A. Bychkov, *Electrochemical ion-selective sensors based on chalcogenide glasses*. *Sensors and Actuators*, 1987. 12(3): p. 275-283.
- [42] Vlasov, Y.G., E.A. Bychkov, and A.M. Medvedev, *Copper ion-selective chalcogenide glass electrodes: Analytical characteristics and sensing mechanism*. *Analytica Chimica Acta*, 1986. 185: p. 137-158.
- [43] Mourzina, Y.G., et al., *Development of multisensor systems based on chalcogenide thin film chemical sensors for the simultaneous multicomponent analysis of metal ions in complex solutions*. *Electrochimica Acta*, 2001. 47(1-2): p. 251-258.
- [44] Legin, A.V., et al., *Cross-sensitivity of chalcogenide glass sensors in solutions of heavy metal ions*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996. 34(1-3): p. 456-461.
- [45] Taillades, G., et al., *ISE and ISFET microsensors based on a sensitive chalcogenide glass for copper ion detection in solution*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999. 59(2-3): p. 123.
- [46] Neshkova, M.T., et al., *Flow injection discrimination of the chloride interference with Cu(II) electrode function of chalcogenide based solid-state copper ion-selective electrodes*. *Analytica Chimica Acta*, 1998. 362(2-3): p. 221-234.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Voltamp%C3%A9rom%C3%A9trie\\_cyclique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Voltamp%C3%A9rom%C3%A9trie_cyclique).
- [50] STEPHANE GASTAUD. Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N°d'ordre : 02ISAL009.
- [51] CHRISTOPHE MENDIBIDE. Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, N°d'ordre: 03ISAL 0039. PP. 34-43.
- [52] BOUNOUGHAZ MOUSSA. Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire de maître de science, Ecole des

- gradues, Unive: LAVAL, 1993. PP. 23-25.
- [53] Monk P.M.S., Mortimer R.J., and Rosseinsky D.R., *Electrochromism: fundamentals and applications*. 2008: Wiley-VCH.
- [54] Bard A. and Faulkner L., *Electrochemical methods : Fundamentals and applications*. John Miley & sons, Inc. 2001.
- [55] Ribaut C., *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
- [56] BOUDIEB Naïma *Mémoire de Magister Evaluation Des Performances Des Peintures Par Des Techniques Electrochimiques* Université M'Hamed Bouguerra – Boumerdes 2008.
- [57] J. Newman : Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. *J.Electrochem. Soc.*, 117(2), 198–203, 1970.
- [58] S. Amokrane et J. P. Badiali : *Modern aspects of electrochemistry*, chapitre Analysis of the capacitance of the metal–solution interface, pages 1–91. Numéro 22. Plenum press, 1992.
- [59] DAVID LOVEDAY, PETE PETERSON, BOB RODGERS. *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy* part 1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy. *JCT Coatings Tech*.
- [60] STEPHANE GASTAUD. *Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N°d'ordre : 02ISAL009.
- [61] CHRISTOPHE MENDIBIDE. *Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, N°d'ordre: 03ISAL 0039. PP. 34-43.
- [62] E. L. DIN-STIRBU. *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon , 2005. PP46-48.
- [63] S. Hong et L. Tai-Chin : *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development*. Rapport technique 31, Solartron, 1996.
- [64] MELHA. NAZAF. *Développement de nouveaux primaires anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés*. Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, 2005.
- [65] *Propriétés physico-chimiques de l'eau adsorbée dans les zéolithes 13X et 4A. Capacité d'adsorption de la vapeur d'eau en fonction de la pression et de la température*. *Thermochimica Acta*, Vol.77 (1984) 311-326.
- [66] Torbiero.B. « *Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide* ». Thèse de doctorat université de Toulouse France 2006.
- [67] Dumschat.C, Müller H., Rautschek.H , TimpeW. H –J, Hoffmann,Pham,M.T Hüller.J« *Encapsulation of chemically sensitive field-effect transistors with photocurable epoxy resins* ». *Sensors and Actuators B2*, 1990, p. 271-276.
- [68] N.J. Ho J. Kratochvil. « *Encapsulation of polymeric membrane based-ion-selective field effect transistors* », *Sens. Actuators* 4, 1983, p.413-421.
- [69] Yu Chen and M T Rodgers , *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 2313-2324 (2012).
- [70] Humenyuk.I. « *developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau* ». Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse.2005.
- [71] Khiew, P.S., et al., *Synthesis and characterization of copper sulfide nanoparticles in hexagonal phase lyotropic liquid crystal*. *Journal of Crystal Growth*, 2004. 268(1-2): p. 227.
- [72] Lyonnaise, d.E., *La Lyonnaise des Eaux lance un plan d'action contre le plomb dans l'eau*. dossier de presse, 24 decembre 1999.
- [73] Bychkov, E., et al., *Copper(II)-ion response of Cu--As---Se thin-film sensors in a flow-through microcell*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995. 27(1-3): p. 384.
- [74] Cali, C., et al., *Determination of sulfur species using a glassy-crystalline chalcogenide membrane*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001. 76(1-3): p. 560.

:

إن لهذا العمل أهمية مزدوجة تتمثل الأولى في معرفة طريقة عمل قطب الذهب المعدل بغشاء البوليمير حامل الايون المحدد للكشف عن ايون الـ .

أما الأهمية الأخرى لهذا العمل فتتمثل في إعداد لاقط جديد من الذهب و حامل الايون .  
تم تحليل استجابة جهاز الاستشعار الكهروكيميائي القياس الفولطي التحليل الطيفي.  
لتسهيل تفسير الظواهر المختلفة التي تحدث في واجهة القطب / المنحل بالكهرباء .

**كلمات مفتاحية:** حامل الايون القياس الفولطي التحليل الطيفي .

### Résumé :

L'objectif de ce travail est double, dans un premier temps nous avons 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 réponse de ce capteur a été analysée par la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Afin de faciliter l'interprétation des différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte.

**Mots Clés :** Capteur, ionophore, membrane, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, crown.

### Abstract:

The objective of this work is twofold, firstly we made the functionalization of the electrode of gold modified by depositing a polymeric membrane incorporating an ionophore specific for the detection of copper ions. The second part of this thesis is focused on the development of a new sensor-based Golden change with the Crown.

The response of this sensor was analyzed by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In order to ease the interpretation of the different phenomena occurring at the electrode / electrolyte interface.

**Key Words :** Sensor, ionophor, membrane, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, crown.