

UNIVERSITE ABBESLAGHROUR-
KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET DE
TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE INDUSTRIELLE



جامعة عباس لغرور خنشلة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الهندسة الصناعية

Mémoire de Master

No. Réf /...../2023

Domaine : Science et Technique

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Etude de la sensibilité d'une électrode modifiée
à base de Polyaniline /Fer pour détecter l'acide picrique**

Soutenu le 20/06/2023 devant la commission d'examen composée de :

Encadreur:

Mme. S. REDJIL

Jury :

Présidente Pr. Z. NEDJAR

Examineur Dr. A. NOUAR

Réalisé par :

KRIKROU Romaiissa

ZERIBA Chaima

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي جَعَلَ مِنَ
النَّارِ سَمُوكًا
وَالَّذِي جَعَلَ
الْقَمَرَ نُورًا
وَالَّذِي جَعَلَ
النَّجْمَ دُرًّا
وَالَّذِي جَعَلَ
النَّجْمَ كَوْكَبًا
وَالَّذِي جَعَلَ
النَّجْمَ كَوْكَبًا
وَالَّذِي جَعَلَ
النَّجْمَ كَوْكَبًا

Remerciements

Nous tenons d'abord à remercier « ALLAH » notre dieu

Le tout puissant de nous avoir donné tous ce que nous possédons et de nous avoir guidé vers le chemin du savoir.

Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers Madame Redjil Souhila enseignante chercheurs à l'Université de Khenchela d'avoir accepté d'être la directrice de mémoire et pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, ses disponibilités.

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, encadrée, conseillée, soutenue et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir.

Mes remerciements s'adressent aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Je remercie également :

- PR. NEDJAR.Z

- Dr. NOUAR. A

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères aux membres des laboratoires LCIP pour leur sympathie et leur soutien, Mlle Lylia.

Enfin nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire.

Sans oublier mes amis et collègues de la promotion 2022/2023.

Dédicaces

Je remercie tout d'abord notredieuqui 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 et à mon cher Père, en témoignage et en gratitude de leurs dévouements, de leurs soutien permanent durant toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités, leurs réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but.

A mon cher, cher frère Mohamed El Akhdar.

A mes sœurs, Siham, Souhila, Amira.

Et ces enfants Mouadh, Ghofrane

A toute la famille.

Sans oublier ma meilleure amie Hana pour son soutien moral.

A Toutes mes amies, tous mes professeurs sans exception.

Sans oublier mes chères Amel, Mira, Lamisse.

A toutes la promotion Génie des procédés 2022- 2023.

Romaissa

Dédicaces

En premier lieu, Je remercie ALLAH, le tout-puissant j'avoir

Donné le courage et la patience ce travail

Durant toute cette année

Je dédie ce travail à

A mon très cher père «Abdelmalek»

A ma très chère mère « Fatima »

Mes chers frères, Sifou, Akram, Katou et Radouan.

Mes chères sœurs, Lamy, Imen, Missou et ces enfants, Mayar, Issra, Anfal et

Mohammed.

Toute ma famille.

Tous mes amis sans exception Amira, Lamiss et Romaisa.

Et spécialement à Asma.

A l'amour de ma vie, Alaaeddine.

Toute la promotion master 2 analyse et contrôles.

Et tous ceux qui de près ou e loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Chaima

LISTES DES ACRONYMES ET SYMBOLES

Acronymes	AP	Acide picrique
	TNT	Trinitrotoluène
	PBS	Phosphate buffer saline
	IR	Spectroscopie infrarouge
	UV	Spectroscopie ultra_violé
	VC	Voltamétrie cylique
	UH	Effet Hall
	PN	Effet photovoltaïque
Symboles	A	Aire de l'électrode
	C	Concentration de l'espèce en solution
	C_{dl}	Capacité double couche
	C_{Ox}	Concentrations des espèces en solution
	C_{red}	Concentrations des espèces réduites en solution
	E⁰	Potentiel standard
	E_{eq}	Potentiel d'équilibre
	F	Constante de Faraday
	I	Intensité du courant
	I_c	Courant capacitif
	I_f	Courant faradique
	R_s	Résistance d'électrolyte
	R_{tc}	Résistance de transfert décharge
	R_{sol}	Résistance de solution
	ENH	Électrode normale à hydrogène
	ECS	Électrode de référence au calomel.
ECV	Electrode de carbon vitro	

LISTE DES FIGURES

Nr de figure	Titre de figure	Nr de page
Figure I.1	Principe d'un capteur	4
Figure I.2	Constituants d'un capteur	4
Figure I.3	Classes des capteurs (capteurs passifs/actifs)	7
Figure I.4	Représentation schématique d'un capteur chimique	9
Figure I.5	Structure d'un capteur	10
Figure I.6	Principe de fonctionnement des biocapteurs	12
Figure I.7	Capteurs ioniques basés sur des méthodes de détection électrochimique	15
Figure I.8	Principe de la transduction conductimétrique	17
Figure I.9	Principe de la transduction ampérométrique	18
Figure I.10	Schéma d'exemple d'un biocapteur ampérométrique : transferts des électrons courant	19
Figure I.11	Schéma d'un montage de détection par voltampérométrie	19
Figure I.12	Titrage potentiométrique	21
Figure II.1	Structure chimique de la molécule d'acide picrique	28
Figure II.2	Structure de polyaniline	33
Figure II.3	Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base	34
Figure II.4	structures d'aniline	35
Figure II.5	Les deux mécanismes de dopage de la polyaniline	45
Figure III.1	Présentation du spectre IR	42
Figure III.2	Cellule électrochimique à trois électrodes	53
Figure III.3	Evolution du potentiel en fonction du temps en	54

LISTE DES FIGURES

	voltampérométrie cyclique	
Figure III.4	Voltampérogramme pour un système réversible	55
Figure III.5	Variation du courant en fonction du temps en régime de diffusion pure	57
Figure III.6	Allure du voltampérogramme cyclique d'un système rapide en régime de diffusion pure (Red seul présent en solution)	58
Figure III.7	Différentes allures des voltampérogramme cycliques selon la rapidité du système	58
Figure III.8	Schéma du dispositif expérimental composé d'une cellule à trois électrodes connectées au potentiogalvanostat SP 300 (Biologic, France) pour les mesures électrochimiques	60
Figure III.9	Voltammogrammes cycliques de nettoyage électrochimique de l'électrode de travail en carbone vitreux à un potentiel de -1.0V à +1.0V et une vitesse de balayage de 50mV.s ⁻¹ pendant 20 cycles	66
Figure III.10	Solution filles diluées dans solution électrolyte de PBS (1, 3, 4, 5, 6 et 7 mM)	68
Figure III.11	Spectromètre Perkin Elmer FT-IR/FTIR	72
Figure III.12	Spectres UV de la polyaniline synthétisée	72
Figure III.13	déposition manuellement des microgouttes directement sur la partie active de l'électrode (la méthode de drop coating)	75
Figure III.14	Caractérisation de l'ECV nue et modifiée ECV /PAni-Fe par voltamétrie cyclique à 50mV/s	75
Figure III.15	Caractérisation de l'ECV nue et modifiée ECV /PAni-Fe par voltamétrie cyclique à 50mV/s	76

LISTE DES FIGURES

Figure III.16	CV obtenus à, ECV / PANi-Fe dans une solution tampon phosphate (pH =7,4) contenant différentes concentrations d'Ap (1, 3, 4, et 5 mM), une vitesse de balayage de 50mV /s	77
Figure III.17	Courbes de calibration du capteur. Détection acide picrique à différentes concentration dans une solution tampon PBS à pH= 7,4	78
Figure III.18	Voltammogrammes cycliques de l'électropolymerisation de PANI sur ECV à un potentiel de -0.24V à +1.5V et une vitesse de balayage de 50mV.s⁻¹ pendant 20cycles dans une solution a (0.5 M H₂SO₄/0.1 M Aniline)	79
Figure III.19	Images photographiques a) ECV nue, b) sel d'éméraldine formé suite à la polymérisation électrochimique d'aniline	80
Figure III.20	L'électrode ECV modifiée par un film de polymère a été émergée dans des solutions de Fer de concentrations (5x10⁻² M) pendant 30 minutes	80
Figure III.21	VC obtenus à, ECV / PANi-Fe dans une solution tampon phosphate (pH= 7,4) contenant différentes concentrations d'AP (0, 1, 3, 4, 5,6 et 7 mM), une vitesse de balayage de 50m V /s	81
Figure III.22	Courbes de calibration du capteur. Détection acide picrique à différentes concentration dans une solution tampon PBS à pH =7,4	82

LISTE DE TABLEAUX

Nr de tableau	Titre de tableau	Nr de page
tableau II.2	Les différentes formes de polyaniline rencontrées	35
tableau III.1	Liste des réactifs et des produits utilisés dans la partie expérimentale	64
Tableau III.2	Préparation de la solution Cyanure de fer.	67
Tableau III.3	Indicateurs pour préparer la solution tompan	68
Tableau III.3	Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe	73

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<i>CHAPITRE I CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES</i>	2
I.1. Introduction	3
I.2. Les capteurs.....	3
I.2.1. Définition.....	3
I.2.2. Constituants d'un capteur	4
I.2.3. Grandeur d'influence.....	5
I.2.4. Classification des capteurs	5
I.2.5. Paramètres caractéristiques métrologiques du capteur	7
I.3. Capteur chimique	8
I.3.1. Définition d'un capteur chimique.....	8
I.3.2. Principe d'un capteur chimique.....	9
I.3.3. Structure d'un capteur chimique	9
I.3.4. La couche sensible.....	10
I.3.5. Méthode de transduction	11
I.3.5.1. Transducteur optique.....	11
I.3.5.2. Transducteur mécaniques.....	11
I.3.5.3. Transducteurs électrochimiques.....	11
I.4. Les biocapteurs.....	12
I.4.1. Définition et fonctionnement générale du biocapteur	12
I.5. Capteurs électrochimiques	13
I.5.1. Introduction	13
I.5.2. Rappel électrochimique	13
I.5.2.1. Définition.....	13
I.5.2.2. Objet de l'électrochimique	13
I.5.2.3. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques.....	14
I.5.3. Classification des capteurs électrochimique.....	14
I.5.3.1. Principe	15
I.5.3.2. Capteurs conductimétriques.....	16

TABLE DES MATIERES

I.5.3.3. Capteurs ampérométriques	17
I.5.3.4. Capteurs voltampérométriques.....	19
I.5.4. Capteurs potentiométriques	20
I.6. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques.....	22
I.6.1. Sensibilité et limite de détection.....	22
I.6.2. Sélectivité en présence d'ions interférents	22
I.6.3. Reproductibilité	23
I.6.4. Stabilité à long temps	23
I.7. Domaines d'application du capteur.....	24
I.8. Conclusion.....	26
<i>CHAPITRE II GENERALITES SUR L'ACIDE PICRIQUE ET LA POLYANILINE</i>	<i>30</i>
II.1. Introduction.....	27
II.2. Histoire.....	27
II.3. Définition	27
II.4. Propriétés physico-chimiques de l'acide picrique	28
II. 4.1. Structure	28
II.4.2. Propriétés chimiques	28
II.4.3. Propriétés physiques.....	29
II.4.4. Oxydation, réduction de l'acide picrique	29
II.4.4.1. Oxydation électrocatalytique de l'acide picrique.....	29
II.4.4.2. Réduction de l'acide picrique	30
II.4.5. Détection électrochimique de l'acide picrique.....	30
II.4.6. Risques potentiels d'explosion	30
II.4.7. Utilisations de l'acide picrique.....	31
II.5. la Polyaniline dans les capteurs Chimique.....	32
II.5.1. Historique	32
II.5.2. Définition	32
II.5.3. Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation	32
II.5.4. Formule chimique du monomère	35
II.5.5. Capteurs chimiques à base de PANi	36
II.5.6. Principe d'un capteur à base de PANi.....	36

TABLE DES MATIERES

II.5.7. Polymérisation oxydative de l'aniline	37
II.5.7.1. Synthèse de la polyaniline.....	38
II.5.8. Propriétés de la polyaniline	40
II.5.9. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline	40
II.5.10. Dopage de la polyaniline.....	43
II.5.11. Les applications de polyaniline.....	45
II.6. Conclusion	47
CHAPITRE III TECHNIQUES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	51
III. Introduction	48
PARTIE I : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	48
III.1. Techniques spectroscopiques	48
III.1.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)	48
III.1.1.1. Définition.....	48
III.1.1.2. Présentation du spectre IR.....	49
III.1.2. Spectroscopie UV-visible	50
III.1.2.1. Définition.....	50
III.1.2.2. Principe de la technique	50
III.1.2.3. Utilisation de la spectroscopie UV-visible.....	51
III.2. Techniques d'analyses électrochimiques.....	52
III.2.1. Voltammétrie cyclique.....	52
III.2.1.1 Définition.....	52
III.2.1.2 .Principe de fonctionnement.....	54
III.2.1.3. Différents types de Voltammogrammes	57
III.2.1.4. Application de la Voltammétrie cyclique dans le domaine de capteur chimique....	59
III.2.1.5. Composants.....	59
III.2.1.6. Avantage de la Voltammétrie (voltamétrie) cyclique:	59
III.3. Dispositif électrochimique expérimental.....	60
III.3.1. Les électrodes	61
III.3.1.1. Electrode de travail E.....	61
III.3.1.2. L'électrode de référence.....	61
III.3.1.3. L'électrode auxiliaire (contre électrode).....	62

TABLE DES MATIERES

III.3.2. Echantillon de mesure.....	62
III.3.3. La cage faradique.....	62
III.3.4. Electrolyte support.....	63
<i>PARTIE II. RESULTATS EXPERIMENTALES</i>	64
III.4. Réactifs et Produits utilisés.....	64
III.5. Matériel utilisés.....	65
III.6. Propriété électrochimique d'électrode de travail.....	65
III.6.1. Nettoyage de l'électrode de travail.....	65
III.7. Préparation des solutions.....	67
III.8. Synthèse de la polyaniline / Fer par voie chimique.....	69
III.8.1. Caractérisation de polyaniline-Fer.....	71
III.8.1.1. Caractérisation par FTIR.....	71
III.8.1.2. Caractérisation par UV-visible.....	74
III.8.2. Caractérisation électrochimique sur la surface de l'électrode.....	75
III.8.2.1. Dépôt du composite PANi- Fe sur l'électrode de carbone vitreux.....	75
III.8.2.2. Caractérisation électrochimique de PANi-Fe par CV.....	76
III.9. Détection électrochimique de l'acide picrique.....	77
III.10. Synthèse de polyaniline/Fer par voie électrochimique.....	79
III.11. Détection électrochimique de l'acide picrique.....	81
III.11. Conclusion :.....	83
<i>CONCLUSIONS GENERALE</i>	88
Conclusions générales.....	84

Résumé

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Depuis plusieurs années, le recours à l'utilisation de capteurs électrochimiques pour la détection d'espèces chimiques ou biologiques en termes qualitatifs et quantitatifs dans l'industrie ou plus généralement dans l'environnement, est en constante évolution. Sur les trente dernières années, l'intérêt s'est principalement porté sur les techniques d'analyse de qualité selon des procédures dont les critères sont de plus en plus ciblés. La sélectivité et la précision des capteurs sont des caractéristiques mises en avant pour détecter au mieux les espèces voulues.

Aussi, les polymères, à la différence des métaux, sont réputés ne pas conduire le courant, ils sont utilisés pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires. Vers la fin des années 1970,

A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un polymère peut devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, il doit être conjugué et ensuite dopé, ce qui consiste à enlever des électrons par oxydation ou à en ajouter par réduction. Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. Ces propriétés électriques ont permis d'élargir leurs champs d'application, comme les capteurs électrochimiques. Leur utilisation comme couche sensible est basée sur le changement de leur niveau de dopage au cours de leur contact avec les espèces à détecter.

Comme l'un des polymères conducteurs les plus importants, la polyaniline PANi est probablement le plus ancien polymère organique synthétique connu. La polyaniline (PANi) est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de sa facilité de synthèse, sa bonne stabilité environnementale et aussi son mécanisme de dopage par oxydation ou par protonation. Ses propriétés électriques et optiques changent lors de son interaction avec certaines molécules, ce qui fait d'elle un matériau prometteur pour l'application dans les capteurs [1]. La PANi est un polymère conducteur unique pour ses propriétés : électrique, mécaniques, Thermiques et ses nombreuses applications potentielles[2].

Parmi les polymères conducteurs, la Polyaniline est la plus attrayante, car elle est moins cher et régit au dopage acide / base. Cette dernière propriété permet à la polyaniline d'être utilisé dans des capteurs. La polyaniline peut être obtenue aussi bien que voie chimique et par voie électrochimique. Dans ce travail on s'intéresse à la modification des électrodes conductrice par des polymères dopés par des métaux de transition pour la préparation des capteurs électrochimiques qui sont dédiés à la détection d'un analyte cible présent en solution[3].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la mise au point d'un capteur électrochimique pour la détection de l'acide picrique. En raison des menaces mondiales des activités terroristes, une détection facile et pratique des explosifs est extrêmement importante. L'acide picrique (AP)

est un explosif bien connu qui est couramment utilisé dans les opérations militaires notamment pendant la Première Guerre mondiale.

L'AP a également été utilisé dans les industries tinctoriales et pharmaceutiques, dans les laboratoires de chimie, pour la fabrication de fongicides et comme l'un des composants utilisés pour contrôler la synthèse automatisée des peptides.

Ces utilisations ont des effets nocifs hépatotoxiques et hématotoxiques. Ils provoquent une mutagenèse et une carcinogenèse au sein des cellules vivantes. La toxicité de l'acide picrique est décrite comme supérieure à celle des dérivés nitrés du toluène, du xylène ou du naphthalène. L'exposition chronique à l'AP peut endommager les cellules sanguines, hépatiques et rénales et provoquer le cancer, l'anémie, la cyanose et la stérilité masculine. Par conséquent, il est essentiel de développer des méthodes de détection simples et robustes pour l'AP.

Bien que les méthodes analytiques traditionnelles puissent être utilisées pour détecter l'AP, les méthodes électrochimiques sont les plus préférables en raison de leur simplicité, de leur faible coût, de leur manipulation facile, de leur temps de réponse rapide, de leur portabilité et de leur faible consommation d'énergie.

La voltamétrie cyclique est une méthode électrochimique couramment employée pour la détection de l'acide picrique. Cette technique se distingue par sa rapidité et sa simplicité d'utilisation.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

-Dans le premier chapitre, nous présentons succinctement les différents types de capteurs. Les capteurs électrochimiques, qui seront présentés de façon plus approfondie.

-Le deuxième chapitre porte sur une étude bibliographique des polymères conducteurs, leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques ainsi que leurs principales applications. Et aussi des informations générales sur l'acide picrique, ses propriétés et ses effets toxiques afin de connaître la nécessité de son analyse

-Enfin, le dernier chapitre comporte deux parties ; La première partie a été consacrée à des rappels sur les différentes techniques utilisées pour l'identification de composé telle que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie ultra_violet et la voltampérométrie cyclique appliquée à l'analyse électrochimique. La seconde partie présente les résultats associés à la synthèse de la polyaniline par voie chimique et par voie électrochimique puis la caractérisation de ce matériau composite PAni/ Fe pour son application en tant que électrode élaborée pour détecter l'acide picrique. Bien sûr, le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1–15.
- [2] R. BOUET, Ammoniac : essais de dispersion atmosphérique à grande échelle, Rapport final, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, France, 1999.
- [3] K.C. Ho, W.M. Yeh, T.S. Tung, J.Y. Liao. Amperometric detection of morphine based on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) immobilized molecularly imprinted polymer particles prepared by precipitation polymerization. *Analytica chimica acta*, (2005), 542, 90-96.

CHAPITRE I

CAPTEURS

ÉLECTROCHIMIQUES

I.1 INTRODUCTION

L'acide picrique, est un composé chimique hautement explosif et toxique. En raison de sa nature dangereuse, il est essentiel de développer des méthodes de détection sensibles et fiables de l'acide picrique dans diverses applications, telles que la sécurité publique, la lutte contre le terrorisme, et la protection de l'environnement.

Les capteurs offrent une approche prometteuse pour la détection de l'acide picrique en raison de leur haute sensibilité, de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation. Ces capteurs exploitent les changements électrochimiques générés par l'interaction de l'acide picrique avec une électrode fonctionnalisée [1].

I.2 Les capteurs

I.2.1 Définition

De manière générale, Un capteur est un organe chargé de détecter une grandeur physico-chimique et de la transformer en grandeur exploitable. La grandeur physico-chimique à mesurer, souvent appelée ‘mesurande’, n'est pas en général accessible. La grandeur exploitable qui est souvent de nature électrique, constitue le signal de mesure (ou signal de sortie) du capteur [2].

Le capteur se distingue de l'instrument de mesure par le fait qu'il ne s'agit que d'une simple interface entre un processus physique et une information manipulable. Par opposition, l'instrument de mesure est un appareil autonome se suffisant à lui-même, disposant d'un affichage ou d'un système de stockage des données. Le capteur, lui, en est dépourvu.

Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation [3].

Exemple : une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité, la déviation d'une aiguille...On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur [4].

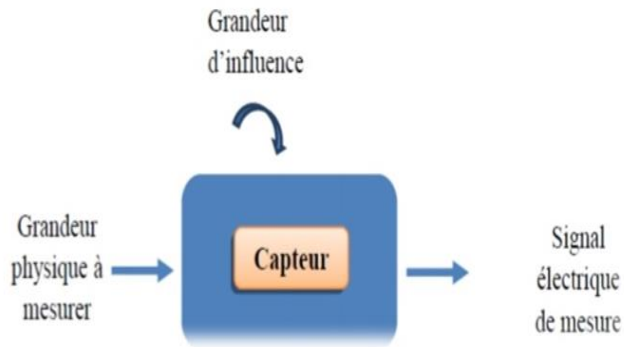


Figure I.1 : Principe d'un capteur [1]

I.2.2 Constituants d'un capteur

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites (Figure I.2)

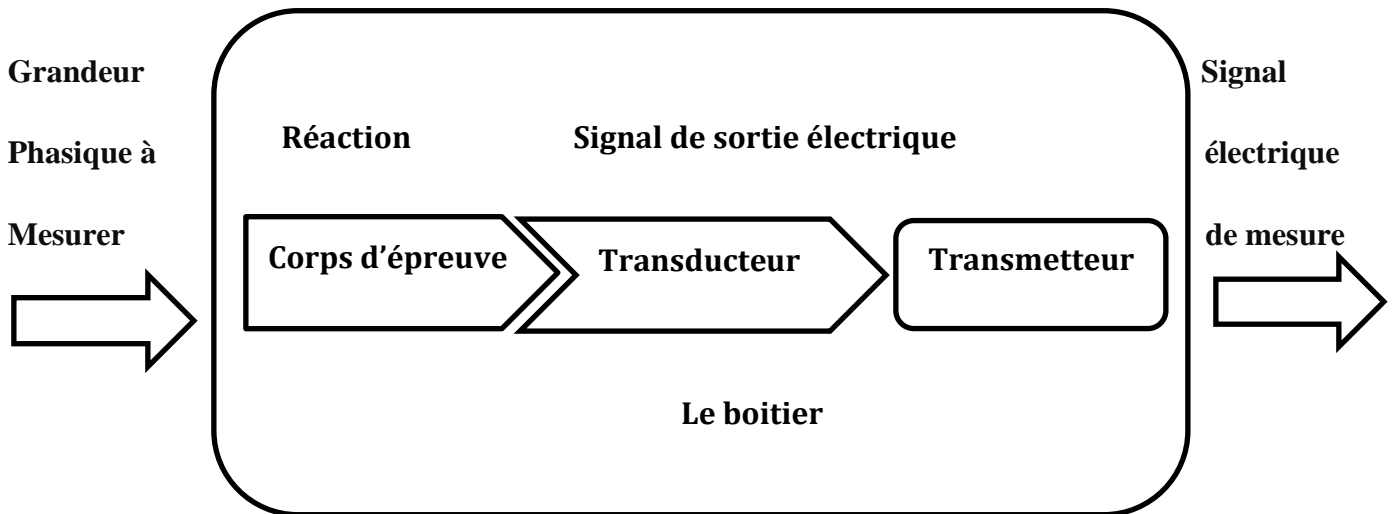


Figure I. 2 : Constituants d'un capteur [5]

Les parties constitutives d'un capteur sont les suivantes [5] :

- ✓ **Le corps d'épreuve** : Est un élément mécanique qui réagit à la grandeur à mesurer, il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable. Cette grandeur constitue la réaction du corps d'épreuve (Exemple : Membrane, Microlevier, Micropont, Etc...),

- ✓ **L'élément de transduction** : Est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie (Exemple : Condensateur variable, Résistance variable),
- ✓ **Le boîtier** : Est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur [7].
- ✓ **Chaîne de mesure** : C'est une suite d'éléments transducteurs et d'organe de liaison d'un instrument de mesure allant du capteur qui est le premier élément au dispositif d'indication, de stockage ou de traitement qui en est le dernier élément [3].

I.2.3 Grandeur d'influence

Parmi les grandeurs d'influence habituelles on peut citer [6] :

- ❖ La température du milieu dans lequel évolue le capteur.
- ❖ Des grandeurs mécaniques auxquelles est associé le capteur (position, vitesse, accélération, etc.)
- ❖ Des grandeurs chimiques associées au milieu (pH, concentrations en certains ions...).
- ❖ Les champs électromagnétiques et les grandeurs électromagnétiques associées (cham E, etc.).
- ❖ Les rayonnements parasites de type nucléaire, X, gamma...
- ❖ La pression de vapeur saturante, etc.

I.2.4. Classification des capteurs

Les capteurs sont classés en deux grandes familles : (les capteurs passifs, les capteurs actifs), en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie.

➤ **Capteur passif :**

Il s'agit généralement d'impédance dont l'un des paramètres déterminants est sensible à la grandeur mesurée. La variation d'impédance résulte : Soit d'une variation de dimension du capteur, c'est le principe de fonctionnement d'un grand nombre de capteur de position, potentiomètre, inductance à noyaux mobile, condensateur à armature mobile. Soit d'une déformation résultant de force ou de grandeur s'y ramenant, pression accélération (armature de condensateur soumise à une différence de pression, jauge d'extensomètre liée à une structure déformable). [7]

- Les capteurs passifs ont besoin d'une source d'excitation pour fournir un signal électrique de mesure
- Certains capteurs passifs ont besoin d'un circuit complexe pour fournir un signal électrique de mesure [8].

➤ **Capteur actif :**

Fonctionnant en générateur, un capteur actif est généralement fondé dans son principe sur un effet physique qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie propre à la grandeur physique à prélever, énergie thermique, mécanique ou de rayonnement [7].

La sortie du capteur est équivalente à un générateur. C'est un dipôle actif qui peut être du type courant, tension ou charge [9].

Les effets physiques les plus classiques sont :

- **Effet thermoélectrique** : un circuit formé de deux conducteurs de nature chimique différente, dont les jonctions sont à des températures T_1 et T_2 , est le siège d'une force électromotrice d'origine thermique $e(T_1, T_2)$.
 - **Effet piézo-électrique** : l'application d'une contrainte mécanique à certains matériaux dits piézoélectriques (le quartz par exemple) entraîne l'apparition d'une déformation et d'une même charge électrique de signe différent sur les faces opposées.
 - **Effet d'induction électromagnétique** : la variation du flux d'induction magnétique dans un circuit électrique induit une tension électrique (détection de passage d'un objet métallique).
 - **Effet photo-électrique** : la libération de charges électriques dans la matière sous l'influence d'un rayonnement lumineux ou plus généralement d'une onde électromagnétique.
 - **Effet Hall** : un champ magnétique B et un courant électrique I créent dans le matériau une différence de potentiel U_H .
 - **Effet photovoltaïque** : des électrons et des trous sont libérés au voisinage d'une jonction PN illuminée, leur déplacement modifie la tension à ses bornes [7].
- Ces capteurs actifs ont besoin d'un circuit d'adaptation pour fournir un signal électrique de mesure utilisable [10].

- ❖ **Classes des capteurs** : capteurs passifs/actifs [10].

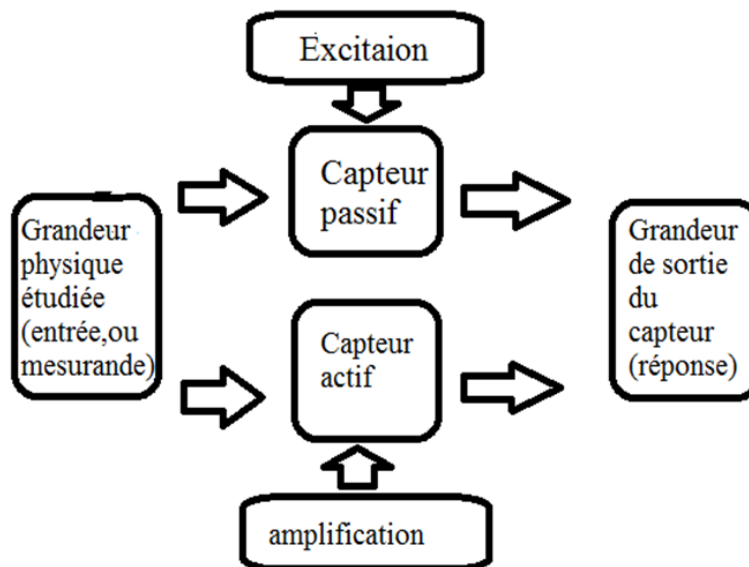


Figure I.3 : Classes des capteurs (capteurs passifs/actifs). [10]

I.2.5 Paramètres caractéristiques métrologiques du capteur

Un capteur est caractérisé selon plusieurs critères dont les plus courants sont les suivantes:[8, 11,12]

- **Résolution** : se définit comme la plus petite valeur de variation du mesurande donnant une lecture significative de la grandeur à mesurer.
- **Reproductibilité** : ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.
- **Sensibilité** : ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse d'un instrument de mesure par l'accroissement correspondant du signal d'entrée.
- **Sélectivité** : c'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé ou en d'autres termes, d'être le plus insensible aux grandeurs d'influence, grandeurs qui ne font pas l'objet de la mesure, mais qui influent sur la sortie du capteur.

- **Limite de détection** : c'est la petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable. Qui donnant un signal du bruit de fond.
- **Domaine de linéarité** : c'est la zone linéaire comprise entre le seuil de détection et le temps de réponse.
- **Réponse de capteur ou dynamique** : c'est la zone qui représente le domaine de réponse du capteur avant saturation. Cette réponse est fonction de la diffusion des substances impliquées dans la réaction.
- **La réversibilité** : c'est l'aptitude que possède un capteur à redonner la même valeur après des fluctuations du mesurande.
- **Précision, justesse** : une mesure sera dite juste lorsque les valeurs obtenues au cours de plusieurs déterminations sont très proches. Elle est précise lorsque l'erreur aléatoire est très faible.
- **La gamme dynamique** : la gamme de concentration entre la limite de détection et de la valeur de concentration supérieure. [7]
- **La stabilité**: la reproductibilité dans les mêmes conditions de réponse. [13]
- **Le temps de réponse**: temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec l'espèce cible à détecter.
- **La durée de vie**: période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant.

I.3 Capteur chimique

I.3.1 Définition d'un capteur chimique

Un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié [14].

- **La couche sensible** : c'est l'élément sensible et le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce chimique.

- **Le transducteur** : c'est le dispositif qui permet la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable (signal électrique, optique ou acoustique) [15].

I.3.2 Principe d'un capteur chimique

Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique couplé à un transducteur optique (électrique, piézo-électrique...etc.) est schématisé ci-dessous (**Figure I.4**) :

La couche sensible, partie essentielle du capteur, est un matériau qui peut être de nature organique, inorganique ou hybride organique-inorganique. Elle présente des propriétés physicochimiques particulières (conductivité, absorbance, fluorescence...) qui sont modifiées lorsqu'elle est en présence de l'espèce à détecter. Ce système de reconnaissance moléculaire est en général basé sur une interaction ou une réaction spécifique entre l'analyte à détecter et le matériau sensible. Cette interaction est ensuite traduite par l'intermédiaire d'un transducteur en un signal physique mesurable (optique, électrique, piézoélectrique...) proportionnel à la concentration des espèces à détecter [16].



Figure I.4 : Représentation schématique d'un capteur chimique [16]

I.3.3 Structure d'un capteur chimique

Les capteurs chimiques sont composés de deux parties essentielles (voir figure I.5). La première concerne la réception appelée aussi élément de reconnaissance moléculaire (couche sensible). Il s'agit de la partie qui transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal).

La deuxième partie est la transduction. C'est la partie qui concerne la transformation du signal ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable [17].

Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optiques, électrochimiques, mécaniques, thermoélectriques...etc. Nous détailleront ces diverses approches dans ce qui suit [14].

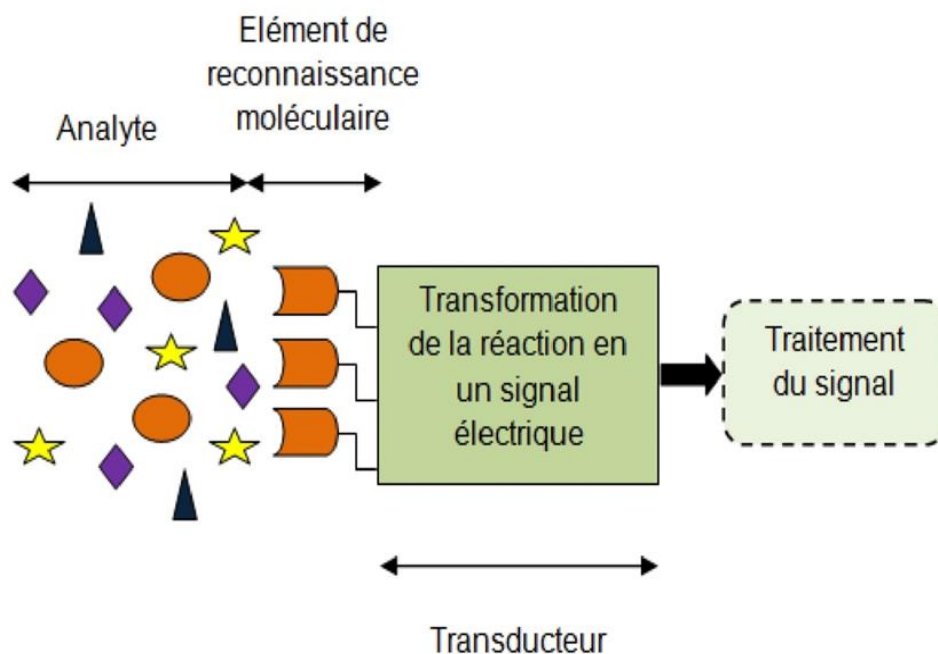


Figure I.5 : Structure d'un capteur [14]

I.3.4 La couche sensible

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 [14].

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) [16].

I.3.5 Méthode 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.

I.3.5.1 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.

I.3.5.2 Transducteur 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.

I.3.5.3 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 [14]. Les transducteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométrique (variation de courant), potentiométrique (variation de tension) ou conductimétrique (variation de conductivité) [17]. 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.

I.4 Les biocapteurs

I.4.1 Définition et fonctionnement générale du biocapteur

Plusieurs définitions et terminologies ont été utilisées pour définir un biocapteur [18,19] ; de façon générale, un biocapteur biochimique ou capteur biologique est un dispositif analytique qui se situe à l’interface entre la physique, la chimie et la biologie. Les composantes essentielles du biocapteur incluent un élément de reconnaissance moléculaire qui constitue le bio récepteur et une composante physique qui constitue ce qu’on appelle le transducteur. L’élément sensible est constitué par un matériau biologique chargé de reconnaître sélectivement l’espèce spécifique qu’on désire analyser (analyte). En outre, plusieurs entités biologiques sont susceptibles d’être employées telles que les enzymes, les anticorps, les antigènes, les cellules, les tissus, l’ADN...

En général, le transducteur joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physicochimiques entre le bio récepteur et la substance cible en un signal électrique, optique ou chimique (figure I.6) [20].

Leur caractère compact, leur grande spécificité, leur sensibilité et leur portabilité sont autant de raisons permettant de penser qu’ils pourraient, à long terme, supplanter les techniques analytiques existantes [21].

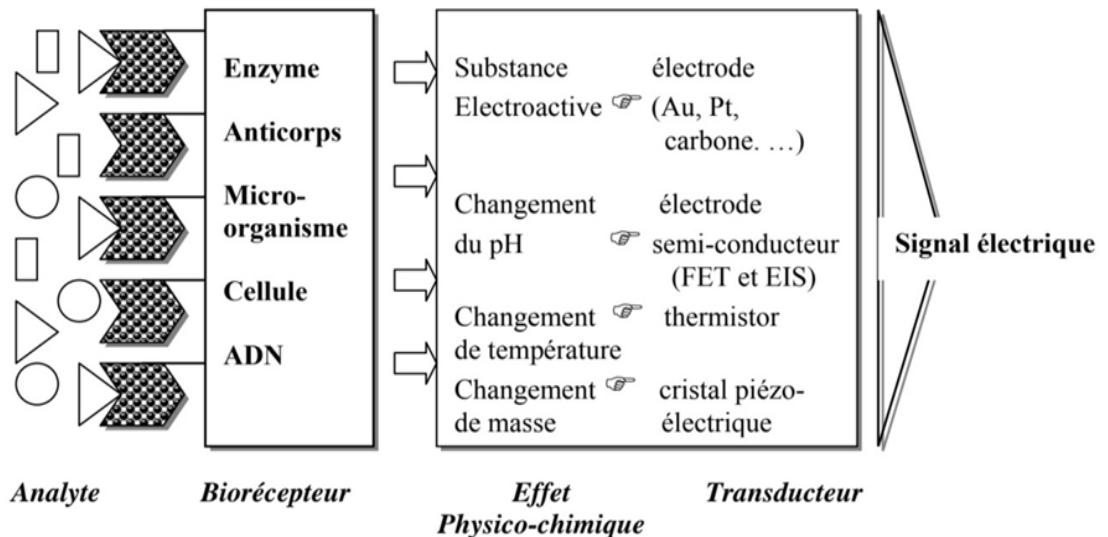


Figure I.6 : Principe de fonctionnement des biocapteurs [20]

I.5 Capteurs électrochimiques

I.5.1 Introduction

Au cours de ces dernières années, un intérêt grandissant a été porté à l'élaboration d'une nouvelle classe de dispositifs électrochimiques appelés capteurs électrochimiques. Ces capteurs sont en fait des électrodes modifiées de différentes façons, chimiques, électrochimiques, etc.

La modification chimique de surface d'électrodes peut conduire à des effets souhaitables tels que l'amélioration de la spécificité et de la sensibilité de l'électroanalyse [22].

I.5.2 Rappel électrochimique

I.5.2.1. Définition

L'électrochimie est une branche de la chimie qui étudie les réactions électrochimiques, c'est-à-dire les réactions qui impliquent des transferts d'électrons entre des espèces chimiques. Les réactions électrochimiques peuvent se produire spontanément, générant une source d'énergie électrique ou chimique, ou peuvent être provoquées par une source d'énergie externe, comme une source de courant électrique.

L'électrochimie est utilisée dans de nombreuses applications, telles que la production et le stockage d'énergie électrique, la corrosion des métaux, les processus de galvanoplastie et d'électrolyse, les piles électrochimiques, les capteurs électrochimiques et les dispositifs électrochimiques pour la mesure et le contrôle de la qualité de l'eau, de l'air et d'autres liquides et gaz.

I.5.2.2 Objet de l'électrochimie

L'électrochimie est l'étude des phénomènes qui se produisent lorsque des milieux électrolytiques interagissent avec des circuits électriques. Il existe deux systèmes importants :

- **Les batteries ou cellules primaires** : elles convertissent l'énergie chimique en énergie électrique.
- **Électrolyseur** : l'énergie électrique est utilisée pour provoquer des réactions électrochimiques.

Un système électrochimique (batterie ou électrolyseur) est constitué de deux électrodes (milieu conducteur électronique) immergées dans un milieu électrolytique (milieu conducteur ionique), pouvant contenir : séparateur, membrane semi-perméable, membrane échangeuse d'ions.

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de la solution métallique et on distingue :

- **Les processus de Faraday** : ce sont des réactions de transfert d'électrons (oxydation ou réduction) suivant la loi de Faraday.
- **Procédés non faradiques** : ces procédés sont liés à la présence d'une double couche à l'interface de la solution métallique (semblable à un condensateur) et génèrent des courants capacitifs de charge ou de décharge.

I.5.2.3 Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques

Le principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques repose sur l'utilisation de deux électrodes, une cathode et une anode, plongées dans une solution électrolytique. La cathode est la plaque sur laquelle les ions métalliques seront réduits, tandis que l'anode est la plaque à partir de laquelle les ions métalliques seront oxydés. Lorsque le courant électrique est appliqué aux électrodes, les ions métalliques se déplacent de l'anode vers la cathode, où ils sont réduits pour former du métal pur. En même temps, des ions sont libérés de la cathode et se déplacent vers l'anode, où ils sont oxydés. Les ions métalliques sont alors dissous dans l'électrolyte pour former une solution contenant les ions métalliques bruts.

Le raffinage électrochimique est un exemple d'utilisation de l'électrochimie dans les applications pratiques, et il est utilisé pour raffiner des métaux tels que le cuivre, l'argent et l'or. Le processus permet de produire des métaux de haute pureté pour des applications telles que la production de fils électriques et la fabrication de circuits électroniques.

I.5.3 Classification des capteurs électrochimique

Les capteurs chimiques sont soit des capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solutions soit des capteurs d'espèces chimiques. Les capteurs d'espèces ioniques sont basés sur des méthodes de détection électrochimique et classés en quatre catégories « Figure I.7 », suivant leur mode de détection. Ce sont :

- ❖ Les capteurs potentiométriques: basés sur une mesure de potentiel ;
- ❖ Les capteurs ampérométriques: basés sur une mesure de courant;

- ❖ Les capteurs conductimétriques : basés sur la mesure de conductance d'une solution électrochimique.
- ❖ Les capteurs impédimétriques: basés sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance [13].

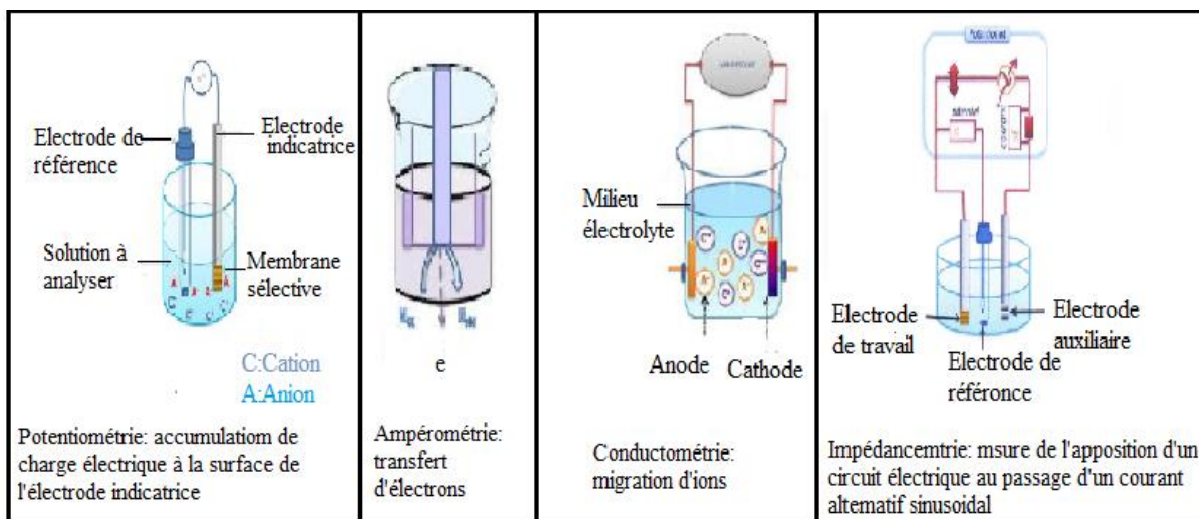


Figure I.7 : Capteurs ioniques basés sur des méthodes de détection électrochimique [13]

Les performances des capteurs sont caractérisées par différents paramètres. Les principaux sont les suivants:

- **La sensibilité:** lien entre les variations de signal du capteur et la concentration en espèce cible;
- **La stabilité:** la reproductibilité dans les mêmes conditions de réponse ;
- **La limite de détection:** concentration minimale détectable en espèce cible ;
- **La sélectivité:** la capacité de détection à détecter l'espèce cible parmi les autres espèces ;
- **Le temps de réponse:** temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec l'espèce cible à détecter ;
- **La durée de vie:** période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant [13].

I.5.3.1 Principe

Le principe de fonctionnement est basé sur les réactions d'oxydoréduction. Il est constitué d'un transducteur physique et d'un élément chimique sélectif. L'absorption de l'espèce à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre l'espèce et la cellule. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne

sélectivité [14]. En clair, les capteurs électrochimiques reposent sur l'association d'une électrode et d'une méthode d'analyse électrochimique. [23]

Il existe quatre principaux types de capteurs électrochimiques qui sont classés selon leurs principes de fonctionnement.

I.5.3.2 Capteurs conductimétriques

Les méthodes de transduction par conductimétrie sont attractives grâce à leur simplicité de fabrication et leur facilité d'utilisation. Comme le montre la figure I.8, les transducteurs conductimétriques mesurent les changements d'impédance électrique entre deux électrodes, où les variations peuvent avoir lieu à une interface ou dans la région comprise entre les électrodes. Contrairement aux transducteurs ampérométriques et potentiométriques, la simplicité de fabrication provient de l'absence d'électrode de référence.

Les capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentées dans la solution. La limite de détection est de l'ordre de la ppm à quelques ppb suivant les espèces chimiques à détecter et le matériau utilisé. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteurs. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer, La mesure de deux types d'impédance peut être un avantage ou un inconvénient, selon la composition du milieu principalement.

Par exemple, si les changements doivent être mesurés à l'interface des électrodes, la composition du milieu dans la région entre les électrodes (la force ionique entre autre) peut perturber les mesures. C'est pourquoi, malgré la simplicité du principe de détection, des optimisations sont nécessaires afin d'améliorer la sélectivité de la détection [24].

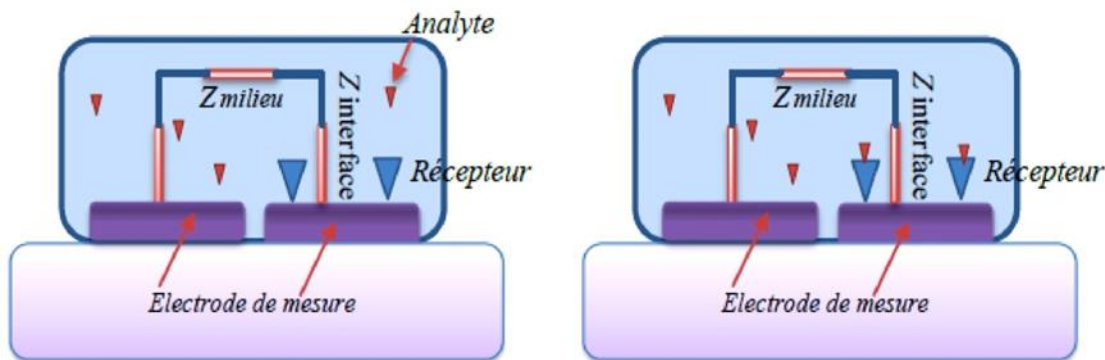


Figure I.8: principe de la transduction conductimétrique [24]

I.5.3.3 Capteurs ampérométriques

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire [23].

L'intensité de courant mesuré dépend de la concentration des espèces oxydées ou réduites sur une électrode inductrice.

Les capteurs ampérométriques sont rapides, plus sensibles et précis comparés aux capteurs potentiométriques, il n'est donc pas nécessaire d'attendre que l'équilibre thermodynamique soit obtenu et la réponse n'est pas obligatoirement une fonction linéaire de la concentration de l'analyte. Cependant, la sélectivité de tels dispositifs n'est régie que par le potentiel redox des espèces électroactives présentes dans le milieu d'analyse. Par conséquent, le courant mesuré par l'instrument peut inclure les contributions de plusieurs espèces chimiques [25].

Comme le montre la figure I.9, l'interaction avec l'analyte peut provoquer une réaction directe ou indirecte de type redox (oxydo-réduction), modifiant l'accumulation de charges au niveau de l'électrode par rapport à une électrode de référence. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME). Le capteur ampérométrique le plus connu est le capteur d'oxygène O_2 (électrode de Clark). En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilités et rapidité de réponse [24].

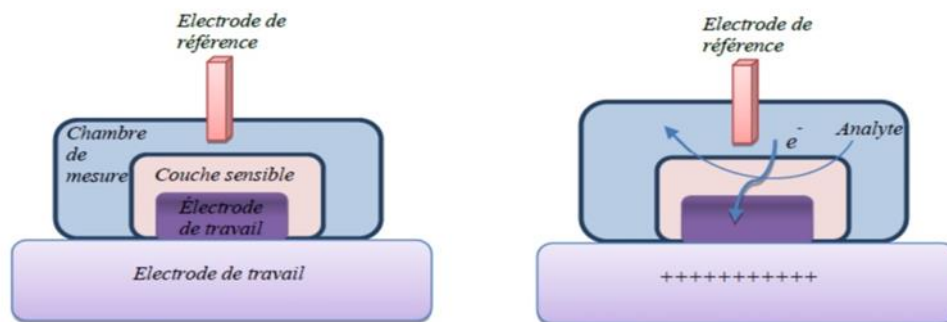


Figure I.9 : Principe de la transduction ampérométrique [24]

On distingue trois générations de biocapteurs ampérométriques.

❖ Première génération

La première génération correspond aux biocapteurs dans lesquels l'espèce enzymatiquement générée est directement oxydée ou réduite au niveau de l'électrode.

❖ Deuxième génération

La deuxième génération des biocapteurs ampérométriques a été développée pour réduire les phénomènes d'interférences en abaissant le potentiel de détection de l'espèce électroactive. La détection s'effectue via l'oxydation ou la réduction d'un médiateur redox qui interagit avec l'espèce enzymatiquement générée.

❖ Troisième génération

Il s'agit de biocapteurs au sein desquels l'enzyme est directement connectée à l'électrode afin de simplifier le transfert d'électrons. Ce système permet de s'affranchir des problèmes d'interférences rencontrés lors des dosages dans les milieux complexes [26].

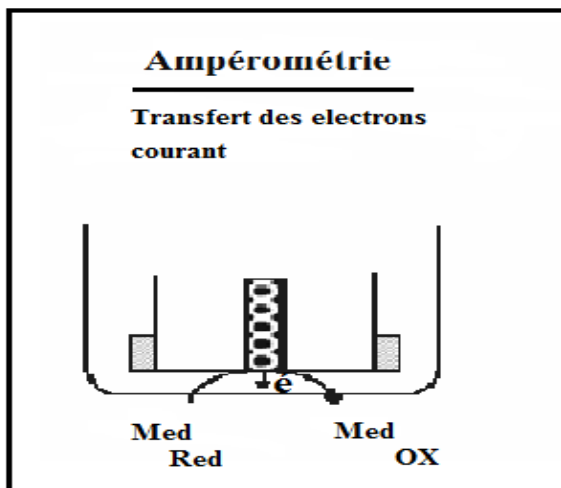


Figure I.10 : Schéma d'exemple d'un biocapteur ampérométrique : transferts des électrons courant [26]

I.5.3.4 Capteurs voltampérométriques

Un capteur voltampérométrique fonctionne par oxydation ou réduction d'une espèce en solution sur une électrode de travail. On applique à cette dernière une différence de potentiel par rapport à une électrode de référence [14].

Ce type de capteur utilise trois électrodes au lieu de deux, figure I.11. Une contre électrode est utilisée en plus de l'électrode de travail et de l'électrode de référence [22].

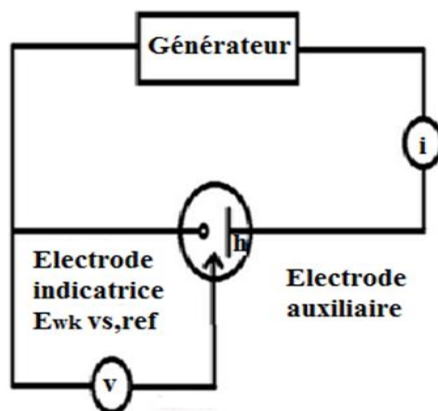


Figure I.11: Schéma d'un montage de détection par voltampérométrie [22]

La voltampérométrie aide à comprendre :

- Les processus de transfert d'électrons,
- Le mécanisme de la réaction,
- La cinétique à la surface de l'électrode,
- La détection électrochimique des polluants organiques et inorganiques dans l'environnement.

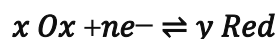
[27]

I.5.4 Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure constituée de matériaux conducteurs permettant des échanges d'électrons avec tous les couples redox contenus dans la solution et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser [14].

Dans ce type de système, un équilibre local s'établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) des espèces générées ou consommées au cours du processus de reconnaissance. Dans le cas d'un capteur redox, cette relation est représentée par l'équation de Nernst :

Soit la demi-réaction suivante :



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{Ox_a}{Red_b} \right)$$

Où : E est le potentiel du couple redox ;

E_0 est le potentiel standard du couple redox ;

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

T est la température absolue en kelvin (K) ;

n est le nombre d'électrons échangés ;

F est la constante de faraday (96485 C.mol^{-1}) ;

A_{Ox} et a_{Red} sont les activités respectivement de l'oxydant et du réducteur [23].

Selon les conditions opératoires on distingue deux grands types de mesure potentiométrique : [28]

- ✓ **La potentiométrie à courant nul**, à une électrode indicatrice (et une électrode de référence) ou à deux électrodes indicatrices % (en général de nature différente) ; utilisée pour les systèmes rapides
- ✓ **La potentiométrie à courant imposé**, à une électrode indicatrice (et une électrode de référence) ou à deux électrodes indicatrices % (le plus souvent de même nature), utilisée à la fois pour les systèmes rapides et lents
- ✓ **Potentiométrie directe** on appelle dosage potentiométrique, ou encore potentiométrie directe, toute méthode de détermination de concentration fondée sur l'exploitation de la relation de Nernst reliant le potentiel d'une électrode à l'activité de l'espèce en solution. Elle permet le dosage d'ions, de molécules de gaz ou des molécules biologiques par des électrodes à membrane sélectives.
- ✓ **Potentiométrie indirecte** un titrage consiste à mesurer la concentration d'une espèce dans une solution inconnue, par l'intermédiaire d'une réaction chimique. Lorsque la méthode instrumentale utilisée pour suivre l'avancement de la réaction est une mesure de potentiel, on effectue un titrage potentiométrique. C'est une méthode d'indication potentiométrique au cours de réactions chimiques de dosage en solution. La détermination du point équivalent permet de calculer la concentration du soluté (union, ou molécule).

Méthodes

Potentiométrie à $i = 0$: systèmes rapides

Potentiométrie à $i = \text{cste} \neq 0$: systèmes rapides et lents ($i = \pm \epsilon$).

Variation des potentiels lors des dosages par potentiométrie indirecte.

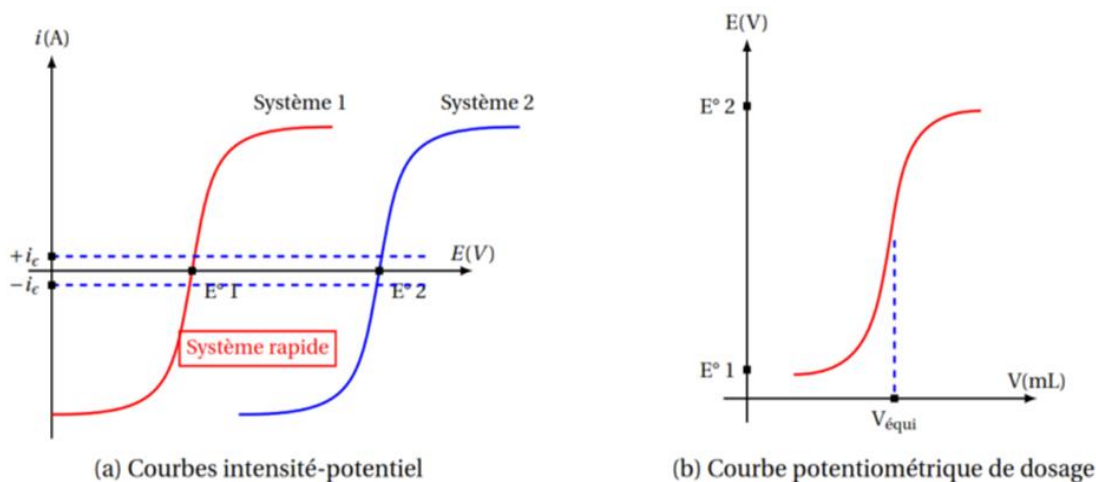


Figure I.12 : Titrage potentiométrique [28]

I.6 Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques

Les caractéristiques mesurées des capteurs sont :

- La sensibilité ;
- La limite de détection ;
- La sélectivité en présence de différentes espèces interférentes ;
- L'influence de pH ;
- La reproductibilité ;
- La stabilité à long terme ;
- Le temps de réponse ;
- La durée de vie.

I.6.1 Sensibilité et limite de détection

La sensibilité est une caractéristique qui définit l'aptitude du capteur à répondre à une certaine espèce ionique dans un milieu liquide. La deuxième caractéristique importante des capteurs chimiques est la limite de détection qui correspond à une concentration limite en dessous de laquelle le capteur n'est plus sensible aux ions mesurés.

I.6.2 Sélectivité en présence d'ions interférents

La sélectivité est un paramètre qui montre la possibilité d'utilisation des capteurs chimiques en présence de différentes espèces interférentes dans la solution mesurée.

Plus la valeur du coefficient de sélectivité K_{TI, Mz^+} est faible, plus le capteur chimique est sélectif.

Théoriquement, le coefficient de sélectivité est donné par l'équation d'Eisenman-Nicolsky

$$E = E_0 + (RT/zx_F) \ln (ax + Kx_y)$$

Où :

ax → l'activité de l'espèce primaire X détectée par le capteur ;

ay → l'activité de l'ion interférent Y ;

kx, y → coefficient de sélectivité par rapport aux espèces X en présence des ions Y ;

$zx \rightarrow$ charge de l'espèce ionique primaire **X**.

Pour déterminer le coefficient de sélectivité, on peut utiliser la méthode préconisée par **IUPAC**.

Il s'agit de la méthode des solutions mixtes avec deux versions correspondant à une :

- Concentration constante des ions interférents.
- Concentration variée des ions interférents.

La première méthode signifie qu'on utilise comme solution de fond une solution contenant des ions interférents avec une concentration constante. La concentration des espèces primaires est variable.

Au contraire, dans la deuxième méthode, on fixe la concentration des ions primaires et change la concentration des espèces interférentes. Cette version est utilisée habituellement quand l'influence des ions interférents est forte afin d'éviter un empoisonnement éventuel de la membrane sélective par les espèces interférentes. La concentration utilisée est toujours choisie en fonction de la force d'interférence. La concentration utilisée est toujours choisie en fonction de la force d'interférence typiquement, lorsque l'interférence est forte.

I.6.3 Reproductibilité

La reproductibilité du potentiel est un paramètre essentiel pour tester la fiabilité des capteurs. La reproductibilité est étudiée en utilisant une série de mesures consécutives dans des solutions standards. La méthode utilisée est suivante : les capteurs restent dans une solution pendant 2 minutes puis on relève la valeur de potentiel. Après ils sont placés à l'air libre et au bout de 2 minutes ils sont plongés dans la même solution. Ensuite cette procédure est répétée dix fois. On obtient donc la reproductibilité du potentiel en fonction du temps. La valeur moyenne du potentiel et surtout l'écart quadratique moyen de cette valeur donne une bonne estimation de la stabilité et de la reproductibilité de la réponse des capteurs.

I.6.4 Stabilité à long temps

La stabilité à long terme est un paramètre important car il est lié surtout aux mesures en continu. Expérimentalement on étudie cette caractéristique dans une cellule électrochimique fermée hermétiquement pour éviter l'évaporation de solvant et donc le changement dans la concentration de la solution mesurée. Les études se réalisent pendant au moins un mois. Dans le cadre de ce

travail on n'a pas mesuré ce paramètre parce qu'on n'a pas la cellule nécessaire dans notre dispositif [29].

I.7 Domaines d'application du capteur

De façon générale, les capteurs jouent un rôle essentiel dans des systèmes de pilotage et de régulation où ils ont des fonctions sensorielles. C'est leur domaine principal d'application (contrôle des procédés, équipement).

Inclus dans une boucle de régulation, ils permettent d'acquérir des informations sur le milieu environnant, et plus spécialement sur les effets des actionneurs (en procédé chimique, les actionneurs seront des pompes, des vannes, des générateurs électriques de chauffage etc.), afin d'évaluer leurs effets et corriger les défauts ou excès d'action.

Une régulation sans capteurs peut conduire à des emballements, donc à des catastrophes.

En ce qui concerne plus spécialement les capteurs chimiques, ils trouvent, ou trouveront, leur utilité dans les domaines suivants :

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

- La domotique pour la surveillance de fuites de gaz et émanations toxiques, la dureté de l'eau, le contrôle des cuissons et l'optimisation de la combustion au niveau des chaudières domestiques... [24].

I.8 Conclusion

Différents types de capteurs biologiques, chimiques et électrochimique ont été définis tout au long de ce chapitre. Leur mise en œuvre et leurs principes de fonctionnement ont été expliqués, ce qui a permis de comprendre leurs caractéristiques métrologiques uniques. Les capteurs électrochimiques, ont été présentés de façon plus approfondie.

Ces capteurs sont capables de détecter et de mesurer des produits chimiques spécifiques. Ils le font en réagissant avec les produits chimiques, la réaction produisant un signal électrique qui est mesuré par le capteur.

Les caractéristiques des capteurs électrochimiques sont importantes car elles peuvent nous permettre de détecter et de surveiller la présence de certains produits chimiques dans l'environnement.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vierberghe, P. Dubruel, Surface Coating Technologie, 203, 2009, 1366.
- [2] Messaoud Benounis, Elaboration de nouveaux capteurs appliqués au contrôle et l'analyse des métaux lourds dans l'eau, Projet PNR, CRSTRA (2011) code : 4/u40/4264.
- [3] Boucherifi-aoul Djalal-Eddine & Kwangaya Ibrahim IDD, Etude et réalisation d'un capteur de température basé sur le Ds18B20, juin, 2016, 21-22.
- [4] <http://fr.wikipedia.org/wiki/capteur>.
- [5] P. Tramouze, le raffinage du pétrole matériels et équipements, Technip, Paris, P-667, 1999.
- [6] Les biocapteurs à base des polymères mémoire de majister en chimie analytique, 2013, 2.
- [7] Halata Meriem, Etude des biocapteurs, 20 Juillet 2016,13.
- [8] L.G Blum, P.R. Coulet, Biosensors principles and applications, Ed Marcel Dekker, New York, 1991.
- [9] Abdessemed Lakhdar, Diffallah Thameur, Etude et simulation d'un capteur de pH ISFET par LTspice IV, 18-06-2018,4.
- [10] <http://www.esiee.fr/Francaio/enseignement/version-pdf/II-capteur.pdf>.
- [11] P. Fabry, C. Gondran, Capteurs électrochimiques, Ellipses, Paris, 2008.
- [12] F. Baudoin, M. Lavabre, capteurs : principes et utilisation cours et exercices résolus, Editions Casteilla, Paris, 2007.
- [13] Touati Amina, Élaboration de nouveaux capteurs chimiques et biocapteurs sélectifs pour la détection du Zinc et de l'urée dans les milieux réels, Département de Génie des Procédés, université badji mokhtar-annaba, 2017.
- [14] Boutamine M, Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces thèse de doctorat, département d'électronique université Constantine, 2014.

Références Bibliographiques

- [15] 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).
- [16] S. Sukanuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi, “SO₂ gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism”, Solid State Ionics, Vol. 126 (1999), pp. 175179.
- [17] An NGO K, “ Etude d'un système multi capteur pour la détection sélective des gaz’’, Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2006).
- [18] S. P. J. Higson, S. M. R. Reddy and P. M. Vadgama., Engineering Science and Education Journal (1994) 41.
- [19] C. R. Keese and I. Giaever., IEEE Engineering in Medicine and Biology (1994) 435.
- [20] Houcine Barhoumi, Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale, Thèse en Co-tutelle, Docteur de la Faculté des Sciences de Monastir et de l'Ecole Centrale de Lyon, le 01 Novembre 2006.
- [21] D.R. Thévenot, K. Toth, R.A. Durst, G.S. Wilson, Electrochemical biosensors : recommended definitions and classification, Biosens. Bioelectron. 16 (2001) 121–131.
- [22] Feriel Bouchahed, Randa Bakhouché, Electrooxydation de quelques molécules sur mousses de métaux, Mémoire de Projet de fin d'étude 2ème Année master, Département génie des procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020.
- [23] Dehchar C, développement d'électrodes modifiées à base de films minces électro actifs application à la détection électrocatalytique thèse de doctorat, option génie chimique, université Badj Mokhtar-Annaba, 2017.
- [24] Mecheri Nacira, Elaboration de nouveaux capteurs à base d'ionophores sélectifs pour la détection des métaux lourds dans l'eau, Thèse doctorat, Département de Génie des Procédés, université badji mokhtar-annaba, 2018.

Références Bibliographiques

[25] Oularbi L, Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques, Thèse de doctorat de Physico-chimie des matériaux et électrochimie, 2018.

[26] H. Jarrar, Thèse de doctorat, Bioélectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles, Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier, 2011.

[27] Lochab A et al, Sharma R, Kumar S, Recent advances in carbon based nanomaterials as electrochemical sensor for toxic metal ions in environmental applications. Materials Today: Proceedings, 2021.

[28] <https://chimieanalytique.com/potentiometrie/>.

[29] Alla Paraskiva, Développement de membranes pour les capteurs chimiques potentiométriques spécifiques aux ions thallium et sodium, Thèse de doctorat, Mention chimie des matériaux, Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'environnement Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral-Côte d'Opale, 2017.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR

L'ACIDE PICRIQUE ET

LA POLYANILINE

II.1 Introduction

L'acide picrique est un polluant environnemental très dangereux généré par les industries de la teinture en raison de sa forte toxicité. Des efforts ont donc été faits pour développer techniques de dégradation efficace de l'acide picrique.

Cependant, en raison de sa nature explosive et hautement toxique, la détection précise et sensible de l'acide picrique est d'une importance primordiale [1].

La polyaniline (PAni) est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de sa facilité de synthèse, sa bonne stabilité environnement et aussi son mécanisme de dopage par oxydation ou par protonation. Ces propriétés électriques ont permis d'élargir leurs champs d'application, comme les capteurs électrochimiques. Leur utilisation comme couche sensible est basée sur le changement de leur niveau de dopage au cours de leur contact avec les espèces à détecter.

II.2 Histoire

L'acide picrique a été mentionné pour la première fois dans les notes de chimie Johann Rudolph Glauber en 1742. Au début, il a été créé à partir des nitrites trouvés dans des cornes d'animaux, de soie et de résine naturelle. Sa synthèse à partir du phénol, et la détermination correcte de sa formule, a été avec succès dans délimitées 1841. Pas avant 1830 chimistes pensé à l'aide d'acide picrique comme explosif, sinon exclusivement sous forme d'acide.

en 1873 Hermann Sprengel a prouvé que l'acide picrique pourrait être fait exploser et 1894 les travailleurs russes ont conçu un procédé de fabrication balles artillerie. Peu de temps après, les grandes puissances militaires utilisé de l'acide picrique comme leur principale matière explosive. Cependant, les projectiles remplis avec de l'acide picrique deviennent très dangereuse, car le mélange réagit avec le métal présent sur l'enveloppe du projectile, créant ainsi un composé plus instable des déclencheurs de la cartouche de fusil. L'acide picrique explosif à haute puissance a été démontré dans l'explosion de Halifax.

Dans le témoin du XXe siècle un remplacement progressif de l'acide picrique avec Trinitrotoluène (TNT). L'acide picrique est également utilisé dans la chimie analytique métaux et minéraux [2].

II.3 Définition

L'acide picrique est le nom commun du 2, 4,6-trinitrophénol, de formule brute $C_6H_3N_3O_7$. À l'état solide, il se présente sous forme de cristaux jaunes de formule $(NO_2)_3C_6H_2OH$. Sous forme de poudre sèche, l'acide picrique est très sensible aux chocs et aux frottements : la chute d'une

masse de deux kilogrammes d'une hauteur de 36 centimètres sur un morceau d'acide picrique solide provoque une détonation plus rapide et plus puissante que celle du TNT. Il s'enflamme à 122 °C et explose spontanément à 300 °C : c'est pourquoi il a abondamment été utilisé durant les guerres coloniales et la première guerre mondiale pour fabriquer des obus. Pour le stabiliser (on parle d'acide picrique « flegmatisé »), on le conserve à 33 % d'eau dans des tubes en verre [3].

II.4 Propriétés physico-chimiques de l'acide picrique

II. 4.1 Structure

L'acide picrique est le nom commun du 2, 4,6-trinitrophénol, de formule brute $C_6H_3N_3O_7$ (n° CAS 88-89-1 ; acide picronitrique)

L'acide picrique est un composé explosif et potentiellement dangereux. Il est utilisé dans certains domaines industriels, notamment dans les explosifs et les colorants, mais il nécessite une manipulation et un stockage appropriés en raison de sa nature instable.

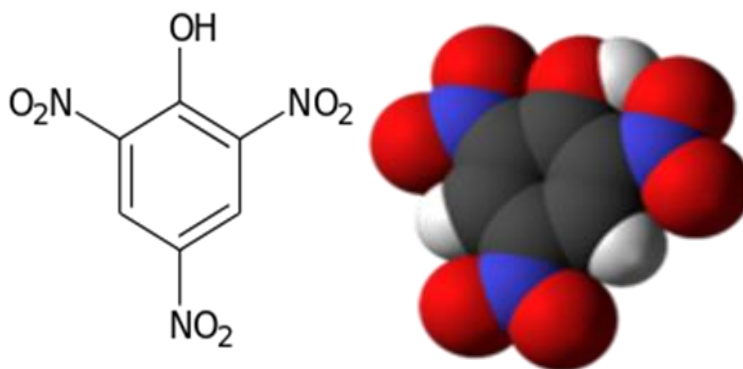


Figure II.1: Structure chimique de la molécule d'acide picrique.

II.4.2 Propriétés chimiques

L'acide picrique, également connu sous le nom d'acide 2, 4,6-trinitrophénique, est un composé chimique organique aromatique de formule $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Il se présente sous forme de cristaux jaunes à jaune-vert et est soluble dans l'éthanol et l'éther diéthylique.

L'acide picrique a été utilisé comme explosif depuis la fin du XIXe siècle, en raison de sa sensibilité aux chocs, à la friction et à la chaleur. Cependant, il est maintenant largement remplacé par des explosifs plus stables et plus sûrs, tels que la TNT.

II.4.3 Propriétés physiques

Voici les principales propriétés physiques de l'acide picrique :

- Formule chimique : $C_6H_2(NO_2)_3OH$.
- Masse molaire : 229,11 g/mol.
- Apparence : cristaux jaunes à jaune-vert.
- Point de fusion : 122-123 °C.
- Point d'ébullition : décompose avant d'atteindre son point d'ébullition.
- Solubilité : soluble dans l'éthanol, l'éther diéthylique et d'autres solvants organiques.
- Densité : 1,77 g/cm³.

Il est important de noter que l'acide picrique est un composé hautement explosif et doit être manipulé avec une extrême prudence [4].

II.4.4 Oxydation, réduction de l'acide picrique

L'acide picrique peut subir des réactions d'oxydation et de réduction, bien qu'il soit principalement connu pour sa réactivité explosive. Voici quelques informations générales sur ces processus :

II.4.4.1 Oxydation électrocatalytique de l'acide picrique

L'oxydation électrocatalytique de l'acide picrique est une réaction chimique qui se produit lorsqu'on applique un courant électrique à l'acide picrique dans une cellule électrochimique. Cette réaction peut être réalisée en utilisant une électrode catalytique, qui accélère la vitesse de réaction.

L'objectif de l'oxydation électrocatalytique de l'acide picrique peut varier en fonction de l'application spécifique. Cependant, dans de nombreux cas, l'objectif principal est de convertir l'acide picrique en produits moins toxiques et moins dangereux.

Lors de l'oxydation électrocatalytique de l'acide picrique, l'électrode catalytique favorise les réactions d'oxydation, où des électrons sont perdus par l'acide picrique. Cela peut conduire à la formation de produits tels que des ions nitrate (NO_3^-) et des composés organiques oxydés. Ces produits sont généralement moins toxiques que l'acide picrique lui-même.

Les électrodes catalytiques couramment utilisées dans l'oxydation électrocatalytique comprennent des matériaux tels que le platine, l'or, le carbone modifié et d'autres catalyseurs spécifiques. Ces matériaux facilitent la réaction d'oxydation en fournissant des sites actifs pour les réactions électrochimiques.

Il convient de noter que l'oxydation électrocatalytique de l'acide picrique doit être réalisée avec soin en raison de la toxicité de l'acide picrique et des produits potentiellement formés. Une manipulation adéquate, y compris l'utilisation d'un équipement de sécurité approprié, est essentielle pour mener cette réaction en toute sécurité.

II.4.4.2 Réduction de l'acide picrique

La réduction de l'acide picrique est souvent utilisée pour neutraliser sa réactivité explosive. Elle implique de convertir l'acide picrique en un composé moins réactif et plus stable. Pour cela, des agents réducteurs tels que le soufre de sodium (Na_2S) ou le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) peuvent être utilisés. Ces réducteurs transférant des électrons à l'acide picrique, ce qui conduit à sa réduction en un composé moins explosif, généralement un sel de picrate.

II.4.5 Détection électrochimique de l'acide picrique

La détection électrochimique de l'acide picrique est une méthode couramment utilisée pour identifier et quantifier ce composé. Elle repose sur les propriétés électrochimiques de l'acide picrique et utilise des électrodes spécifiques pour générer des signaux électriques en présence de l'analyte.

L'une des techniques électrochimiques les plus utilisées pour la détection de l'acide picrique est la voltampérométrie. Cette méthode mesure le courant électrique généré lors de l'oxydation ou de la réduction de l'acide picrique à une électrode spécifique. Les électrodes couramment utilisées incluent les électrodes en carbone modifié, les électrodes en or et les électrodes en platine.

La détection électrochimique de l'acide picrique offre plusieurs avantages, notamment sa sensibilité, sa rapidité et sa simplicité. Cependant, elle nécessite des électrodes spécifiques et une optimisation des conditions expérimentales pour obtenir des résultats précis et fiables.

Il convient de noter que la manipulation de l'acide picrique et la réalisation des expériences électrochimiques doivent être effectuées en respectant les mesures de sécurité appropriées, en raison de la toxicité et de la sensibilité explosive de cette substance

II.4.6 Risques potentiels d'explosion

Lorsqu'il est hydraté, l'acide picrique est généralement sûr à manipuler, mais il devient un explosif puissant lorsqu'il est sec (moins de 10 % d'eau). L'acide picrique sec est très sensible à la chaleur, aux chocs et aux frottements. Le solide humidifié est classé comme un solide inflammable. L'acide picrique forme facilement des sels au contact de nombreux métaux (dont le cuivre, le plomb, le mercure, le zinc, le nickel et le fer) qui sont des explosifs plus sensibles que

l'acide picrique lui-même lorsqu'ils sont soumis à la chaleur, au frottement ou à un impact. Les sels formés avec l'ammoniac et les amines sont également des explosifs sensibles. Le contact avec des sols en béton ou du plâtre peut former du picrate de calcium sensible au frottement [1].

II.4.7 Utilisations de l'acide picrique

- ✓ **Fabrication d'explosifs et d'allumettes** : en raison de sa nature explosive, l'acide picrique a été largement utilisé dans la fabrication d'explosifs militaires et industriels. Il a également été utilisé dans la production d'allumettes.
- ✓ **Combustible de fusée** : l'acide picrique a été utilisé comme combustible dans certains types de fusées.
- ✓ **Autrefois commercialisé comme remède contre les brûlures sous forme de solution aqueuse à 1 %** : dans le passé, l'acide picrique était commercialisé sous forme de solution aqueuse à 1 % comme remède contre les brûlures. Cependant, en raison de sa toxicité et de ses risques, il n'est plus couramment utilisé à cette fin.
- ✓ **Fixateur en botanique et biologie pour observer des cellules au microscope** : l'acide picrique est utilisé comme fixateur pour préparer des échantillons de plantes et de tissus biologiques pour l'observation au microscope.
- ✓ **Réactif biologique (dosage de la créatinine dans le sang par la méthode de Jaffé)** : il est utilisé dans certaines méthodes de dosage de composés biologiques, tels que le dosage de la créatinine dans le sang par la méthode de Jaffé.
- ✓ **Réactif chimique (synthèse d'acide picramique et de chloropicrine)** : l'acide picrique est utilisé comme réactif dans certaines synthèses chimiques, notamment dans la production d'acide picramique et de chloropicrine.
- ✓ **Colorant pour le verre, le bois, ou le textile** : en raison de sa couleur jaune intense, l'acide picrique a été utilisé comme colorant pour le verre, le bois et le textile.
- ✓ **Traitement du cuir** ; l'acide picrique a été utilisé dans l'industrie du cuir pour le traitement et la teinture des peaux.
- ✓ **Batteries électriques.**
- ✓ **Gravure de métaux [5].**

II.5 la Polyaniline dans les capteurs Chimique

II.5.1 Historique

Les premiers travaux de Runge sur la polyaniline (PAni) remontent aux années 1830. Quelques années plus tard, Fritzsche tenta pour la première fois d'analyser c'est le produit est également appelé " noir d'aniline". En 1856, William Henry Perkin découvre le fuchsia par oxydation de l'aniline La présence de toluidine est ainsi devenu le premier colorant industriel breveté et fait de PANI Le premier polymère commercial, même s'il n'était pas connu pour sa conductivité électrique. En 1910, les travaux de Green et al. Identifier les termes PAni actuels et se différents états d'oxydation. Mais la découverte de 1974 a donné une impulsion aux recherches de PAni 1977 synthèse du polyacétylène et son dopage. En effet, après ces découvertes, Tous les polymères conducteurs dont la polyaniline, du fait de leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1985 PAni s'est imposé comme un matériau prometteur grâce à ses attributs spécifiques. En effet, comparé à d'autres polymères conducteurs, il se comporte comme un matériau stable vis-à-vis de l'environnement extérieur, et a conductivité élevée et contrôlable.

Parmi la famille des polymères conducteurs intrinsèques, la polyaniline est le plus disponible et stable dans l'environnement. Dès 1910, Green et Woodhead effectuent la synthèse de la polyaniline. Il se formati une poudre vert foncée [6].

II.5.2 Définition

La polyaniline (PAni) est une poudre vert foncée, produite par polymérisation oxydative de l'aniline. La polyaniline peut être préparée à différents degrés d'oxydation. La stabilité, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs. Les premiers articles traitant de l'électro polymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante. [7]

Ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [8].

II.5.3 Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule représentée dans la (figure II.2).

Cette formule est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, du monomère d'aniline [8].

Pour la structure de la polyaniline, on écrira $-(C_6H_5N)^n$, si l'on a n motifs monomères.

Cette structure n'est pas figée (figure II.2).

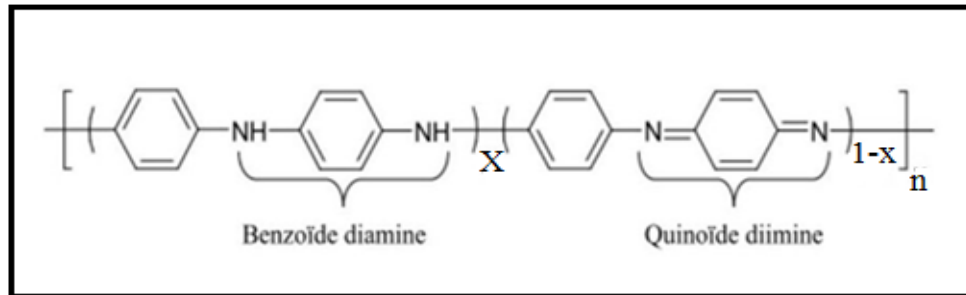


Figure II.2 : Structure de polyaniline [8]

La valeur de x définit le degré d'oxydation du polymère. A chaque degré d'oxydation x correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres. Les formes dites base de polyaniline, elles sont :

- **la forme réduite, $X = 1$ leucoéméraldine base:** forme totalement réduite (solide blanc), il est composé d'enchaînement à 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde facilement à l'air
- **la forme semi-oxydée, $X= 0,5$ L'éméraldine base:** forme semi-oxydée (solide bleu), il est constitué à 50% de motifs réduits de type benzène diamine et à 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la polyaniline.
- **la forme oxydée, $X= 0$ La pernigraniline base:** forme totalement oxydée (solide rouge), il est composé d'enchaînements à 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolyse en milieu acide [8].

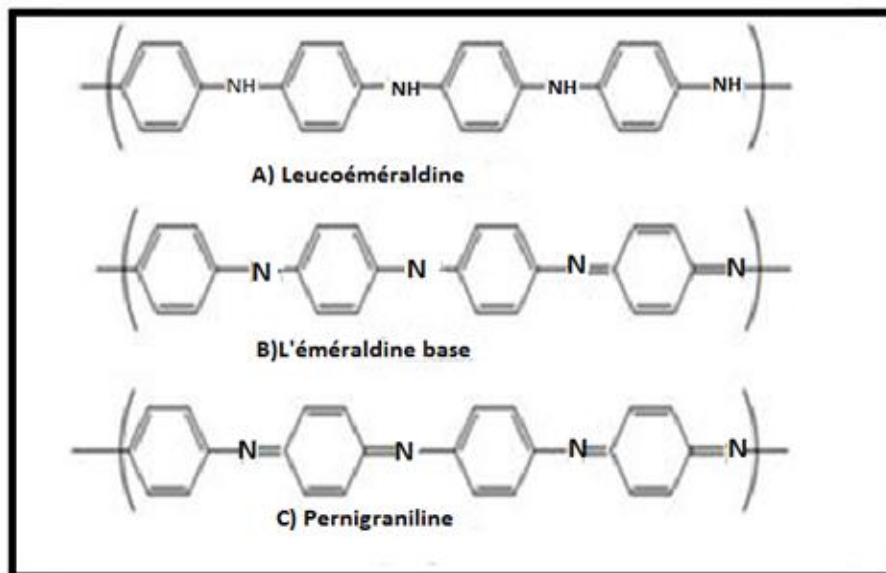


Figure II.3 : Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base [8]

La forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine-sel, est obtenue par dopage de type acide de la forme éméraldine basique. Ce dopage est réversible et consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines [9].

Le changement de couleur associé à polyaniline dans différents états d'oxydation est dû à des capteurs électrochromes [10 , 11].

Le tableau II.1 résume les différentes formes de polyaniline rencontrées, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur.

Tableau II.1: les différentes formes de polyaniline rencontrées [8]

Valeur de x	Nom de la forme de PANi	Couleur	Conductivité (S/cm)
1	Leucoéméraldine base	Blanc	$<10^{-5}$
0.5	Éméraldine base	Bleu	$<10^{-5}$
	Éméraldine sel	Verte	~ 15
0	Pernigraniline base	Rouge	$<10^{-5}$

II.5.4 Formule chimique du monomère

L'aniline, connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement (Figure II.4).

L'aniline est une base faible, liquide à la température ambiante, est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune. L'aniline d'odeur désagréable est aisément inflammable.

La formule du monomère aniline est C_6H_7N , Masse molaire 93.13 g.mol^{-1} , $d=1,174$, $T^\circ \text{ fusion}=-6,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T^\circ \text{ ébullition}=184,1 \text{ }^\circ\text{C}$ [12].

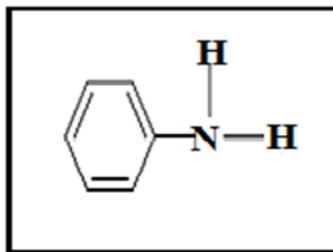


Figure II.4: structures d'aniline

II.5.5 Capteurs chimiques à base de PANi

Au cours des dernières années, beaucoup de recherches ont porté sur le développement de faible coût, imprimé plates-formes de capteurs électrochimiques pour la surveillance environnementale et le diagnostic clinique. Beaucoup d'efforts dans ce domaine ont été basé sur l'utilisation des propriétés redox des polymères conducteurs, en particulier la polyaniline (PANi). Dans la lutte contre le manque inhérent de l'aptitude au traitement manifestée par ces matériaux, plusieurs groupes ont examiné différentes approches de fabrication de masse qui se prête à obtenir des films minces de PANi appropriés pour détecter les applications. Plus précisément, les approches étudiées au fil des ans incluent la synthèse in situ chimique de PANi, l'utilisation de dérivés sulfonés de PANi et la synthèse de nano-aqueuse base dispersions de PANi [13].

Les Nano-dispersions ont montré beaucoup de promesse pour les applications de détection, étant donné qu'ils sont imprimables, ce qui facilite la structuration de polymère conducteur directement sur le substrat. Les films à jet d'encre imprimée de PANi peuvent être finement contrôlés en fonction de leur modèle en deux dimensions, l'épaisseur et la conductivité, soulignant le niveau de précision possible par impression jet d'encre. Utilisant ces nanomatériaux comme des encres imprimables, facile, et les possibilités économiques pour la réalisation des applications électroniques des polymères imprimés dans les zones de détection, mais aussi de nombreux autres domaines d'application tels que le stockage d'énergie, affiche, des diodes électroluminescentes organiques. Étant donné que l'impression jet d'encre est une technique de fabrication à grande échelle, il rend possible la production à grande échelle de dispositifs tels que des capteurs pour une gamme d'applications. Plusieurs succès ont émergé dans des travaux d'application de PANi dans les capteurs à faible coût, qui est l'objet de ce travail. [13]

II.5.6 Principe d'un capteur à base de PANi

Un capteur à base de PANi (polyaniline) est un type de capteur chimique utilisé pour détecter des espèces chimiques spécifiques. Le PANi est un polymère conducteur qui présente une sensibilité élevée aux changements d'environnement chimique, ce qui le rend approprié pour la détection de diverses substances.

Le principe de fonctionnement d'un capteur à base de PANi repose sur les propriétés électrochimiques du polymère. Lorsqu'il est exposé à une espèce chimique cible, le PANi subit des

modifications dans sa structure et sa conductivité électrique, ce qui peut être mesuré pour détecter la présence de l'espèce chimique.

Voici les étapes générales expliquées dans le fonctionnement d'un capteur à base de PANi:

- **Préparation du PANi:** le PANi est généralement synthétisé sous forme de film mince ou de revêtement sur une électrode. Différentes techniques de synthèse peuvent être utilisées pour préparer le PANi dans une configuration appropriée pour la détection.
- **Interaction avec l'espèce chimique cible :** lorsque l'espèce chimique cible entre en contact avec le PANi, des interactions chimiques se produisent, ce qui entraîne des changements dans la structure et la conductivité du polymère.
- **Mesure de la conductivité :** la conductivité électrique du PANi est mesurée à l'aide d'une configuration électrochimique appropriée, telle qu'une électrode à trois électrodes. Des techniques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique ou la voltampérométrie peuvent être utilisées pour mesurer la conductivité.
- **Analyse des données :** les changements de conductivité sont analysés pour déterminer la présence et la concentration de l'espèce chimique cible. Cela peut être réalisé en comparant les mesures avec des données de référence ou en utilisant des modèles mathématiques pour interpréter les résultats.

Il est important de noter que la spécificité du capteur dépendra de la sélection et de la conception appropriée du PANi et des conditions de détection. Différents types de PANi peuvent être développés pour détecter différentes espèces chimiques, ce qui permet une large gamme d'applications potentielles pour les capteurs à base de PANi, notamment dans les domaines de la surveillance environnementale, de la détection de gaz, de la détection de substances toxiques et explosif, etc.

II.5.7 Polymérisation oxydative de l'aniline

La PANi est généralement préparées par polymérisation oxydative chimique ou par polymérisation oxydative électrochimique de l'aniline dans une solution acide. Cependant, Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation photochimique ;
- La polymérisation par catalyse enzymatique ;
- La Polymérisation utilisant des électrons accepteurs.

La méthode la plus connue pour la préparation de la polyaniline est la polymérisation chimique oxydative, qui a l'avantage d'être un processus simple capable de produire une PANi stable avec une masse moléculaire remarquablement plus importante que celle obtenue par les autres méthodes. C'est la principale méthode commerciale pour la préparation de la PANi, plusieurs compagnies la produisent en poudres, en dispersions, et en produits de revêtement. [14]

II.5.7.1 Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est généralement synthétisée par deux voies : chimique et électrochimique.

II.5.7.1.1 Synthèse par voie chimique

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de l'aniline par des oxydants chimiques tels que le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, l'iodate de potassium (KIO_3) , le permanganate de potassium (KMnO_4) , le trichlorure de fer (FeCl_3) , le chromate de potassium (K_2CrO_4) , le bromate de potassium (KBrO_3) , trioxochlorate de potassium (KClO_3) [15]. Il a été montré que la température a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur son poids moléculaire [16].

Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère est le rapport molaire du monomère sur l'oxydant.

Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique 5 mM et d'oxydant peroxydisulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant /aniline inférieur ou égal à 0.04.

Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est 0 °C.

La durée de réaction varie généralement entre 12 heures. La procédure de synthèse se déroule en plusieurs étapes:

- après la préparation des solutions, la solution aqueuse de peroxydisulfate d'ammonium est ajoutée lentement (goutte à goutte) à la solution d'aniline /Fer, le mélange est agité pendant 1 heure.
- la solution est filtrée afin de récupérer la poudre formée.
- la poudre est lavée à plusieurs reprises par l'acétone et ensuite séchée sous vide pendant

Le polymère produit précipite sous forme de particules micrométriques dispersées de façon instable dans la solution. Il est difficile de mettre en œuvre des films de PANi à partir de la poudre obtenue par cette méthode en raison de son caractère infusible et insoluble. [17]

II.5.7.1.2 Synthèse par voie électrochimique

L'électro polymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide [18]. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont constituée d'une solution électrolytique contenant le monomère et trois électrodes : une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

L'électro polymérisation de l'aniline peut s'effectuer par différentes manières : en appliquant un potentiel constant, un courant constant ou bien un potentiel cyclique (variation linéaire entre deux potentiels). Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Plusieurs paramètres influent sur les propriétés du produit obtenu, comme : nature de l'électrode de travail, nature de l'acide et la nature du solvant [19].

Les méthodes électrochimiques employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

- **La méthode à courant constant ou galvanostatique :** dans cette méthode, un courant constant est appliqué à l'échantillon d'aniline. Cela signifie que la quantité de charge électrique élémentaire reste constante au cours de la réaction. Le courant est maintenu à un niveau constant pendant toute la durée de la vulgatisation. Cela permet de contrôler la vitesse de polymérisation et d'obtenir un produit final avec une masse molaire plus élevée. Cette méthode est souvent utilisée lorsque la validité doit être effectuée de manière uniforme et contrôlée.
- **La méthode à potentiel constant ou potentiostatique :** cette méthode, un potentiel constant est appliqué à l'échantillon d'aniline, ce qui permet de contrôler la tension électrique et donc la vitesse de polymérisation. Le potentiel est maintenu constant pendant toute la durée de la réaction.
- **La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps :** cette méthode implique une variation du courant et du potentiel dans le temps. Des rampes de potentiel ou de courant sont appliquées pour contrôler la vitesse de polymérisation et la structure du polymère formé. Cela permet de moduler les propriétés du polymère obtenu.

Ces méthodes électrochimiques permettent un contrôle précis sur la polymérisation de l'aniline et permettent de régler les paramètres pour obtenir des polymères avec des propriétés spécifiques [20].

II.5.8 Propriétés de la polyaniline

Comme cela a déjà été dit, la polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons π sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. On peut décrire la bande de conduction comme étant comprise entre l'orbitale occupée de plus haute énergie et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. Il s'agit cependant d'une approximation assez grossière. Il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés de la PANi [21].

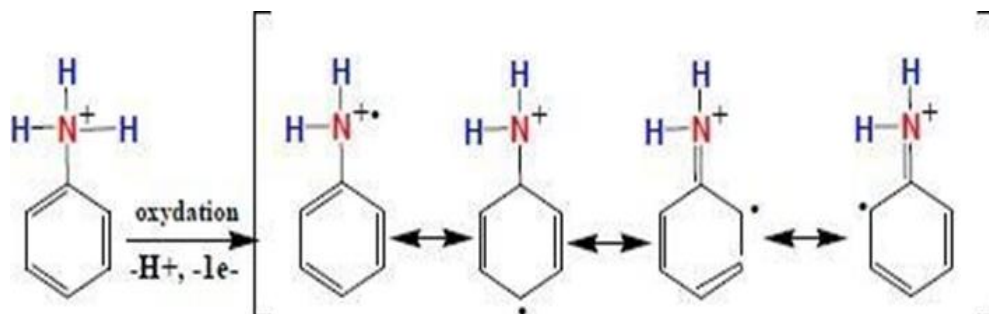
II.5.9 Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

La polyaniline (PANi) est principalement synthétisée par polymérisation oxydative par voie chimique, électrochimique, [22,23] ou par catalyse enzymatique [24], à partir de l'aniline ou par polycondensation [25].

Le mécanisme de la polymérisation oxydative a été étudié par plusieurs auteurs. [26 , 27] Ce mécanisme propose la formation des trois formes de la PANi (éméraldine base, pernigraniline et éméraldine sel) au cours de la synthèse de la polymérisation de l'aniline.

La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).

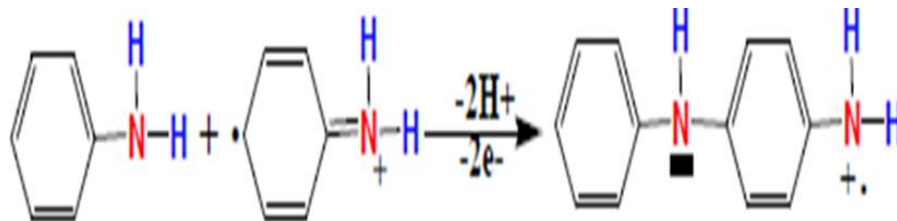
- **La formation du cation radical d'aniline.**



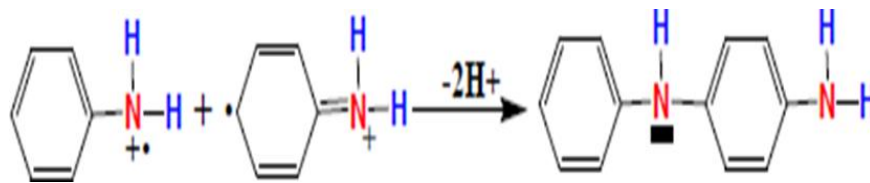
Dans la prochaine étape, deux mécanismes de couplage sont proposés :

La substitution électrophile du cation radical forme à une molécule neutre de l'aniline.

• **Dimérisation de deux cations radicaux.**



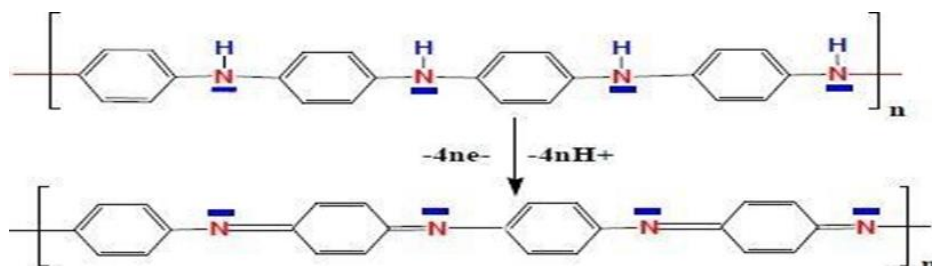
• **Première étape de la propagation de chaîne**



• **Couplage de deux cations radicaux**

Dans l'étape de propagation, le dimère est oxyde en un cation radical et il peut alors s'ajouter au cation radical constitue par l'oxydation du monomère ou a un autre dimère- type cation radical.

• **Propagation de la chaine de polyaniline.**

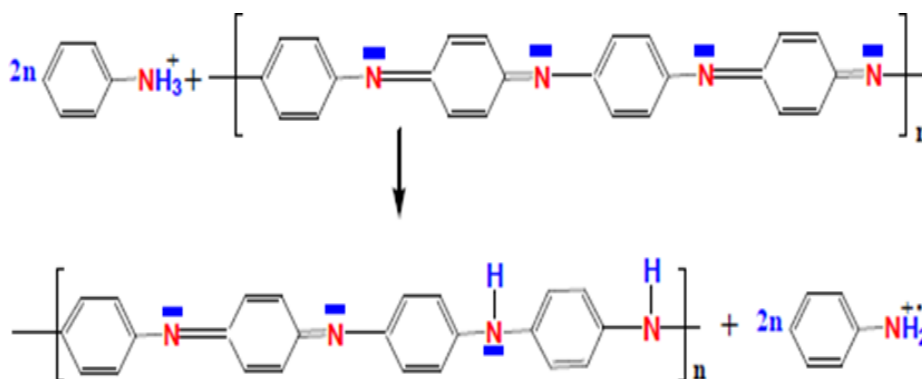


• **Oxydation de la leucoéméraldine base en pernigraniline.**

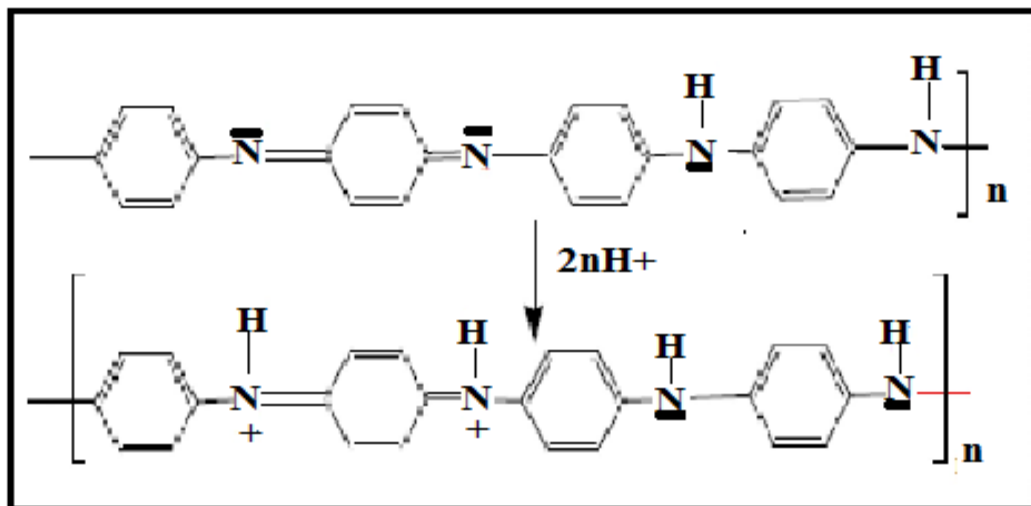
La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la pernigraniline subit d'avantage d'oxydation.

Dans la prochaine étape, le polymère totalement oxyde ; est réduit à l'état semi-oxyde d'éméraldine dans la réaction redox avec le monomère.

• **Propagation de la chaîne de polyaniline.**

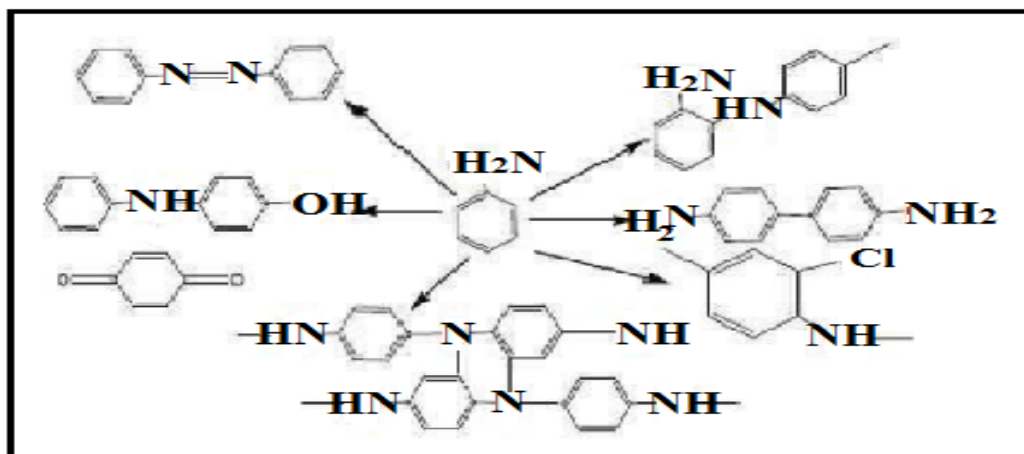


• **Protonation de l'éméraldine base**



Enfin, il devrait être mentionné qu'en plus de la formation idéalisée de la chaîne p- couplée de PANi dans les réactions décrites ci-dessus, quelques réactions secondaires ont été également identifiées [28].

- Couplage d'aniline et de ses oligomères en position "ortho" ;
- Formation des groupes de benzidine (couplage queue à queue) ;
- Substitution de chlore en anneau aromatique (dans les systèmes avec HCl et le LiCl ou le NaCl) ;
- Formation des liens de N=N (groupes azoïques) ;
- Hydrolyse de polymère (=O et - groupes de l'OH).



Toutes ces réactions présentent des éléments indésirables à la structure de PANi et sont considérées en tant que défauts de chaînes.

II.5.10 Dopage de la polyaniline

Comme tous les polymères conducteurs, la polyaniline (PANi) dans sa forme leucoéméraldine base (figure II.5) peut être dopée par réaction d'oxydation, ce qui s'accompagne d'une diminution (dopage type p) du nombre d'électrons π du système. On obtient alors la forme éméraldine sel. Les conductivités peuvent atteindre quelques centaines S/cm.

Une autre alternative est possible dans le cas de la PANi (aussi mis en évidence pour des polyvinylènes hétérocycliques par Han et Eisenbaumer [28]). Un dopage protonique basé sur un processus acido-basique réversible peut être envisagé. Ce mécanisme s'effectue sans modification du nombre d'électrons π du système [30], seules les orbitales p de ces électrons sont modifiées. En effet, en partant d'une autre forme de la polyaniline, la forme éméraldine sel (ES, état conducteur)

est obtenue par protonation des atomes d'azotes, sans modification de l'état d'oxydoréduction de la chaîne.

Les propriétés acido-basiques de la PANi, caractérisées par deux valeurs de pKa égaux à 2,5 et 5,5 (respectivement attribués aux fonctions amines et imines [31, 32], rendent cette réaction possible. La plupart des études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines [33].

(-N=) de la structure. Il semblerait d'après certains auteurs qu'une protonation de certains sites amines est également possible [34].

Le taux de dopage de ces échantillons peut être contrôlé et sera compris entre 0 et 50 % molaire par unité d'aniline ce qui équivaut à 50 % à la protonation de tous les sites imines. Lors du dopage, un réarrangement interne s'effectue pour ne laisser place qu'à des cycles équivalents de types benzéniques (figure II.5). Le contre-ion A⁻ assure l'électroneutralité du système.

Plusieurs travaux portant sur l'effet du type de dopant de la polyaniline ont été rapportés dans la littérature. La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique comme dopant [35, 36].

La PANi offre une grande souplesse d'utilisation grâce à son dopage protonique. En effet, un grand nombre d'autres acides peut être utilisé tels que les acides minéraux: l'acide sulfurique (H₂SO₄) [37], l'acide hydrofluorique (HF) [38], l'acide perchlorique (HClO₄) [28], etc. (figure II.5).

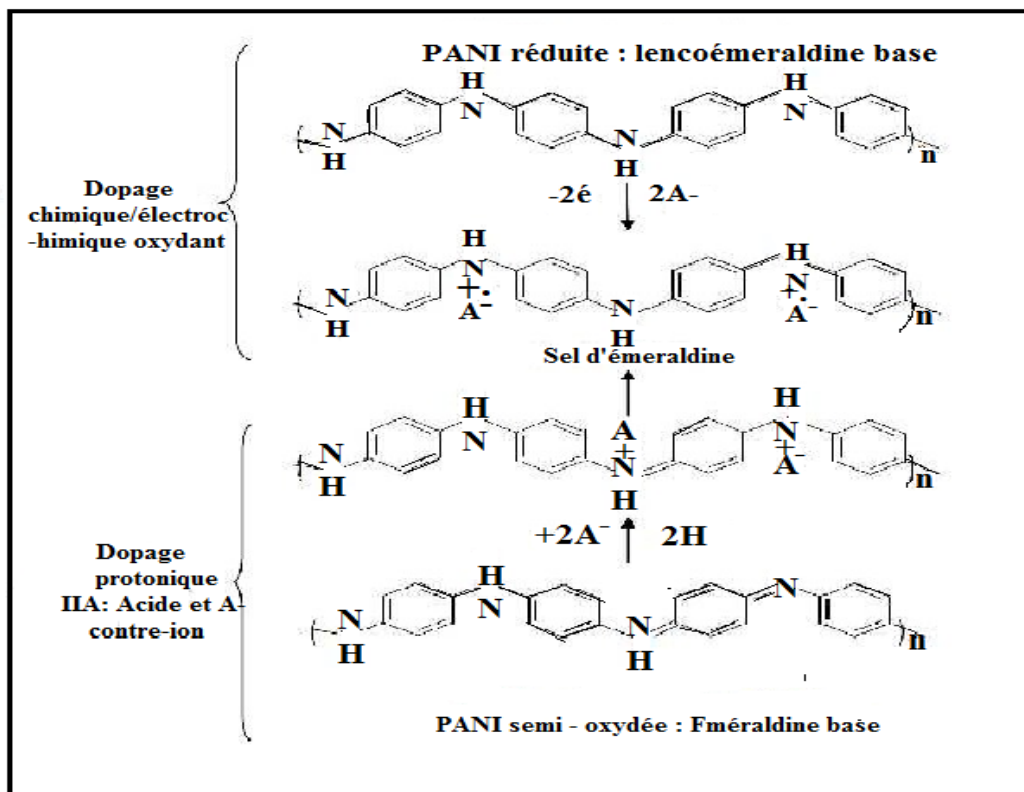


Figure II.5: Les deux mécanismes de dopage de la polyaniline.

II.5.11 Les applications de polyaniline

La polyaniline est parmi les polymères conducteurs les plus commercialisés des polymères conducteurs. Parmi les premières applications de la polyaniline, on trouve le domaine des batteries organiques, grâce au caractère réversible de leur dopage.

La PANi peut être employée dans la protection des métaux contre la corrosion, ils sont utilisés dans le secteur aéronautique, naval, ou dans la récupération des eaux usées.

Du fait de leur niveau élevé de conductivité, de leur constante diélectrique qui est inférieure à celle des métaux, la polyaniline et ses composites sont des bons candidats pour le blindage électromagnétique.

On peut citer d'autres applications : emballage anti-statique et dans la microélectronique : comme condensateurs, miroirs et fenêtres électrochromiques, diodes luminescentes... [39,40].

Ce polymère présente un potentiel pour des applications diverses, on peut citer quelques-unes:

- ✓ Les capteurs de gaz : NH_3 , CO_2 , NO_2 .
- ✓ Indicateur acide-base.
- ✓ Inhibiteur de corrosion.

- ✓ Peintures, adhésifs conducteurs.
- ✓ Elle peut également être utilisée en électronique plastique comme circuits ou électrodes [40].

II.6 Conclusion

En conclusion, ce chapitre a fourni une vision d'ensemble de l'acide picrique et de la polyaniline, en mettant en évidence leurs caractéristiques, leurs propriétés et leurs applications.

L'acide picrique, avec sa structure chimique distinctive, a été examiné du point de vue de ses propriétés physico-chimiques, de son oxydation et de sa réduction, ainsi que de sa détection électrochimique. Ces connaissances approfondies sur l'acide picrique ont permis de mieux comprendre son comportement et d'envisager des méthodes de détection plus efficaces.

D'autre part, la polyaniline, un polymère conducteur, a été présentée comme un matériau prometteur dans le domaine des capteurs chimiques. Les différents procédés de synthèse chimique et électrochimique de la polyaniline ont été résumés, caractérisés par sa polyvalence et sa facilité de fabrication. Les principes fondamentaux des capteurs à base de polyaniline ont été exposés, mettant en évidence leur sensibilité élevée et leur capacité à détecter diverses substances chimiques.

Enfin, Les principes fondamentaux des capteurs à base de polyaniline ont été exposés, mettant en évidence leur sensibilité élevée et leur capacité à détecter diverses substances chimique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <https://ehs.stanford.edu/reference/information-picric-acid>.
- [2] <https://boowiki.info/art/explosifs/l-acide-picrique.html#Storia>.
- [3] <https://docplayer.fr/20960257-Fiche-d-information-sur-l-acide-picrique.html>.
- [4] www.rsc.org/globalassets/06-campaigns-and-awards/chemistry-in-your-pocket-2017/picric-acid.pdf.
- [5] Céline Deluzarche, acide picrique:qu'est –ce que c'est ?, Journaliste (1979-2021), le 13 Aout 2022.
- [6] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K.J. Senecal, L. Samuelson, « Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline.», Article, Journal. Am. Chem. Soc., vol 121, P 71–78, (1999).
- [7] S. Palaniappan, A. John « Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway ». Prog. Polym. Sci, Vol 33, P 732–758 (2008).
- [8] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016).
- [9] A. Champagne « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline », mémoire de magister, université Laval – Québec, Canada (2011).
- [10] M. Oyharçabal, T., Olinga, M. P, Foulc, S. Lacomme, E. Gontier, V. Vigneras, Composites Science and Technology, 74, 107–112 (2013).
- [11] P. N. Adams, D. C. Apperley, and A. P. Monkman, Polymer, 34, 2, 328–332 (1993).
- [12] N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third edition, Boston: Academic Press, INC, 1990, Pp 266.
- [13] S. Picart. F. Miomandre. V. Launay. A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline. Bulletin de l'union de physiciens, 2001, Vol. 95, Pp 590.
- [14] C.R. RAJ, T. OHSAKA, J.Electroanal.Chem, 540 (2003) ,69-77.

- [15] R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchinson, F. Wudl, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 101, 1999, 436-437.
- [16] Aude Lapprand. *Modification chimique de Polyuréthanes Thermoplastiques : Etude des réactions chimiques menant à l'autoréticulation et de la micro organisation physique, pour le contrôle des propriétés.* Polymères. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005. Français. FfNNT : ff.fttel-02392047.
- [17] I. Negadi, I. Alikadi « Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie (2017).
- [18] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *Organic thin-film transistors: A review of recent advances*, *IBM Journal of Research and Development*, 45, (2001), pp 11.
- [19] Guan, F., et al. *Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry.* *Applied Surface Science*, 2004. 230(1-4): p. 131-137.
- [20] Wallace, G. G. et al. *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*, C. Press Editor, Third Edition, 13–24 (2009).
- [21] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 102, 1396 (1999).
- [22] B. M. Sheikh-Ali and G. Wnek, « *Advanced polymeric materials: functional electroactive polymers, in chemistry of advanced materials* »: an overview, Ed. L. V. Interrante et M.J. Smith, ISBN., Wiley, (1998).
- [23] A. L. Cholli, M. Thiyagarajan, J. Kumar, V.S. Parmar, *Pure, Appl. Chem.*, 77, 339(2005).
- [24] X.X. Zhang, J.P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000)7606.
- [25] M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Electroanal. Chem.* 43, (1973)267.
- [26] G. Zotti, S. Catarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.* 239, (1988) 387.
- [27] I. Wielgus, Ph.D.dissertation, Warsaw University of Technology, 2000, p.13-14.
- [28] M. Łapkowski, *Synthetic Metals*, 35, 1–2, 169–182 (1990).

- [29] K. Tzou and R. V. Gregory, *Synthetic Metals*, 55,983. (1993).
- [30] C. C. Han and R. L. Elsenbaumer, *Synthetic Metals*, 30, 123 (1989).
- [31] A. G. MacDiarmid, *Lower-Dimensional System and Molecular Electronic*, 303 (1991).
- [32] M. Dioromedof, F. Hautier-Cristofini, R. De Surville, et al. *Journal de chimie Physique* 68, 1005 (1971).
- [33] F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, et al. Edited by S. Roth (Springer-Verlag, Heidelberg, 76, 244 (1987).
- [34] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, et al. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 121, 173 (1985).
- [35] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, et al. *Synthetic Metals* 46, 227 (1992).
- [36] J. Stejskal, I. Spurina, *Pure Appl. Chem.*, 77, 5, 815–826 (2005).
- [37] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, 74, 5, 857–867 (2002).
- [38] Valds L. B.; Resistivity measurements on germanium for transistors; *Proceedings of the I.R.E.*, 1954, 42, 420.
- [39] A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, *Synthetic Metals*, 29, 141, (1989).
- [40] A. Hugot-Le Goff, M. C. Bernard, *Synthetic Metals*, 60, 115, (1993).

CHAPITRE III

TECHNIQUES

ET RESULTATS

EXPÉRIMENTAUX

III Introduction

Afin de pouvoir situer les travaux présentés dans ce manuscrit, un rappel des principales connaissances sur les techniques utilisées pour le développement de capteur étudié est nécessaire.

La première partie a été consacrée à des rappels sur les techniques d'analyses chimiques de surface telle que la spectroscopie infrarouge (FTIR) et spectroscopie UV-visible afin de permettre l'obtention des informations souvent complémentaires et nécessaires pour l'interprétation des résultats obtenus, nous avons présenté également la voltampérométrie cyclique appliquée à l'analyse électrochimique.

Dans la seconde partie nous avons décrit la synthèse par voie chimique et électrochimique de la polyaniline dopée avec le fer et nous avons ensuite utilisé cette électrode modifiée pour la détection électrochimique de l'acide picrique. Enfin les résultats expérimentaux obtenus seront discutés.

PARTIE I : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 Techniques spectroscopiques

III.1.1 Spectroscopie Infrarouge (IR)

III.1.1.1 Définition

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse spectroscopique utilisée pour identifier les composés chimiques en définissant l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules. Cette technique repose sur le fait que chaque molécule a une signature infrarouge unique, qui est déterminée par la distribution des liaisons covalentes et des vibrations moléculaires dans la molécule.

Dans une expérience de spectroscopie infrarouge, un faisceau de lumière infrarouge est dirigé sur un échantillon, et la lumière qui est transmise à travers ou réfléchi par l'échantillon est mesurée en fonction de la fréquence. Les fréquences d'absorption sont ensuite comparées à une base de données de fréquences d'absorption connue pour identifier les composés chimiques présents dans l'échantillon.

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface, les impuretés, les porteurs de charges libres et la qualité des interfaces. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations

caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [1].

III.1.1.2 Présentation du spectre IR

En ordonnée, la transmittance en pourcentage, qui représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon.

En abscisse, le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en cm^{-1} . Il existe deux zones principales dans un spectre IR voir la figure suivante :

-Une première zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à 1400 cm^{-1} où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule

-Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1400 cm^{-1} appelée « empreinte digitale » que nous ne pourrions pas analyser à cause de sa complexité. [2]

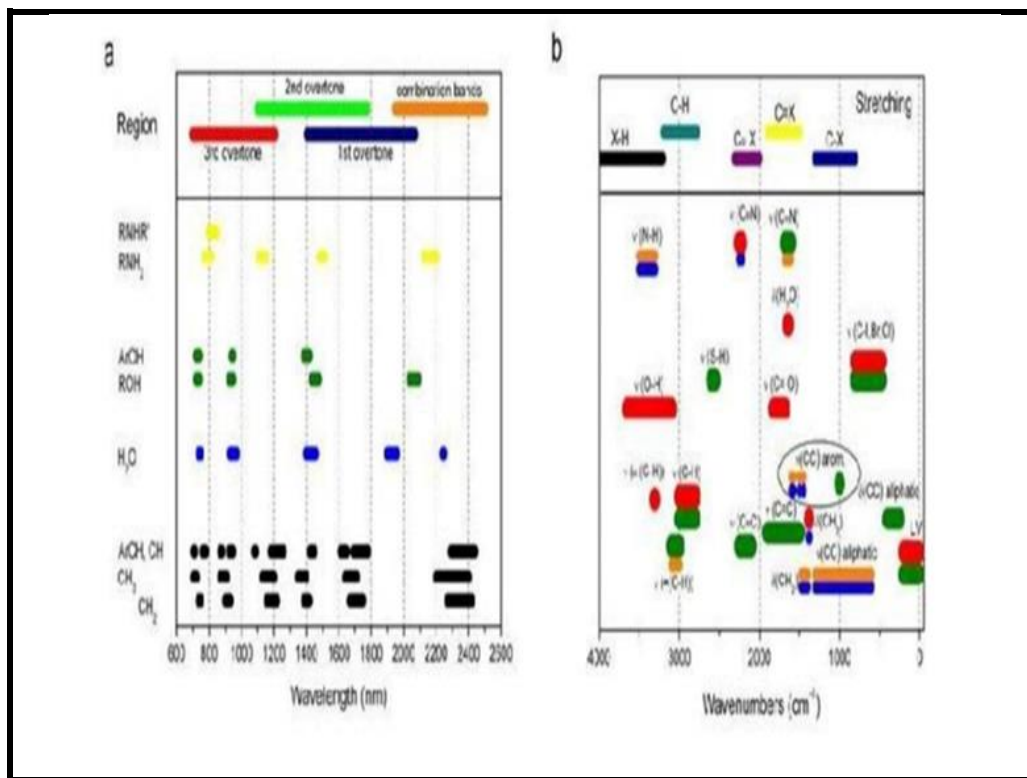


Figure III.1 : présentation du spectre IR

III.1.2 Spectroscopie UV-visible

III.1.2.1 Définition

La spectroscopie UV-Vis permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique de l'échantillon. Les bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques d'une orbitale moléculaire à une autre.

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre double faisceau "UNICAM 300 UV-Visible spectromètre". Il comporte, comme tout spectromètre UV-Visible classique, une source de lumière, un monochromateur et un détecteur. La source lumineuse est composée de deux lampes : une lampe au deutérium pour l'UV (200-340 nm) et une lampe au tungstène pour la gamme visible (340-900 nm). Un logiciel (Vision 32) a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données [3].

La spectroscopie UV-Vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre état d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique, il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption [4].

III.1.2.2 Principe de la technique

Un spectre UV visible est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé.

Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées où h est la constante de Planck ($h=6,631 \cdot 10^{-34}$ Js)[4].

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et à l'épaisseur traversée par la lumière. La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis, l'épaisseur de

la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT :

$$I = I_0 \exp (-K.L.C)$$

Où

I : intensité de la lumière transmise (**I** toujours inférieur à **I₀**).

I₀ : intensité de la lumière incidente.

K : coefficient molaire d'absorption.

L : épaisseur.

C : concentration molaire de la solution en mol/dm³.

A partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques l'intensité de l'absorption :

La transmission **T** :

$$T = I_0 / I \text{ (exprime en pourcentage).}$$

L'absorbance **A** :

$$A = \log (I_0 / I) = K.L.C$$

III.1.2.3 Utilisation de la spectroscopie UV-visible.

Le plus souvent on se sert des spectres UV-visible pour déterminer :

- La pureté des substances chimiques.
- La composition d'un mélange dont les composants et leurs caractéristiques spectrales sont connues.
- La constante d'un équilibre chimique dans les solutions.
- La constante de dissolution des substances absorbantes.
- La constante d'acidité ou basicité des substances chimiques [4].

III.2 Techniques d'analyses électrochimiques

L'électrochimie, fondée sur les lois de diffusion (Fick, 1855) et de l'électrolyse (Faraday, 1838), a connu et connaît encore un essor important. Les progrès de l'instrumentation électronique, l'apparition de nouveaux matériaux conducteurs et l'élaboration de nouvelles électrodes ont permis d'élargir son champ d'application. On la retrouve dans des disciplines aussi diverses que l'électrolyse, l'électrochimie industrielle, l'électrocatalyse, la corrosion. Grâce à la naissance de la polarographie (1950), au développement des techniques impulsives, à la diversification des techniques voltampérométriques et à la possibilité de modifier des électrodes conventionnelles, elle occupe une place de choix parmi les méthodes analytiques aux titres de sa spécificité, sa sélectivité et sa sensibilité. Il faut ajouter que depuis le début des années 1990, se développent l'ultramicro électrochimie, et la microscopie électrochimique.

L'électrochimie s'intéresse aux processus et aux facteurs qui influencent le transfert de charge à travers une interface conductrice électronique (une électrode) et un conducteur ionique (la solution électrolytique).

Elle permet d'obtenir des renseignements sur la solution et sur les phénomènes se produisant à l'électrode, d'atteindre des grandeurs fondamentales d'ordre thermodynamique (potentiel normal E_0 , constante d'équilibre...) ou cinétique (formations d'espèces nouvelles), de concevoir de nouveaux générateurs (piles, accumulateurs...) ou appareils de synthèse ou d'analyse.

Le transfert de charge est directement lié au potentiel et plus exactement à une différence de potentiel [5]. Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré [6].

III.2.1 Voltammétrie cyclique

III.2.1.1 Définition

La Voltammétrie cyclique (VC) est une méthode électrochimique basée sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode. Elle est considérée comme la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réaction ou comme technique analytique [7].

Cette technique utilise un système de trois électrodes (électrode de travail (indicatrice), électrode de référence et une électrode auxiliaire) plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique, sans agitation de la solution d'électrolyte (régime de diffusion naturel) « Figure III-2 » [8].

La caractéristique principale de l'électrode de travail est que son potentiel peut varier dans le temps ; par conséquent, elle devrait être facilement polarisable contrairement à l'électrode de référence dont le potentiel reste constant pendant la mesure [9].

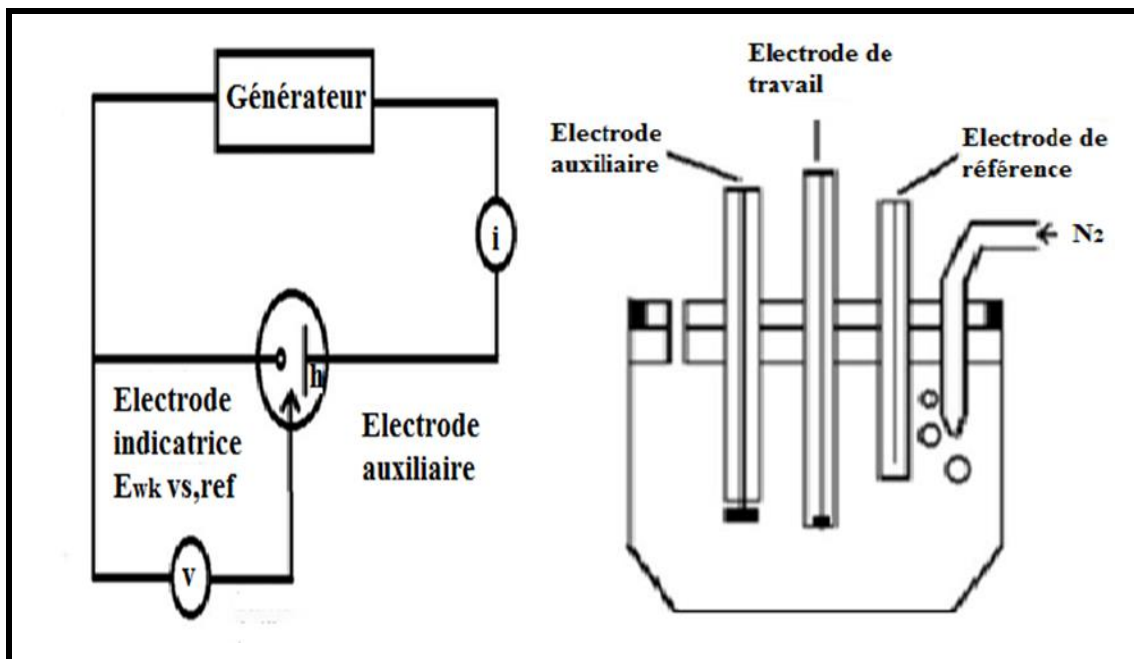


Figure III.2 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

L'électrode auxiliaire ou la contre-électrode qui conduit l'électricité jusqu'à l'électrode de travail à travers la solution est généralement une électrode de platine [10]. Dans le cas d'un système à deux électrodes (indicatrice et référence), le potentiel de l'électrode indicatrice ne peut être connu de façon exacte, compte tenu de la chute ohmique au sein de la solution et des possibles variations du potentiel de référence [11]. La résistivité du milieu devient un facteur limitatif important pouvant rendre dans certains cas les polarogrammes inexplicables. Ceci explique la présence d'une troisième électrode [12]. La principale propriété de la voltammétrie cyclique est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydo-réduction produisant à l'interface de l'électrode de travail dans

une solution, et étudier le comportement des espèces en solution (système rapide, réversible, nombre d'électrons échangés...) [8].

III.2.1.2 Principe de fonctionnement

Le principe de la technique consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre deux limites : le potentiel initial E_i et le potentiel final E_F , par un balayage aller-retour schématisé sur la figure III. 3.

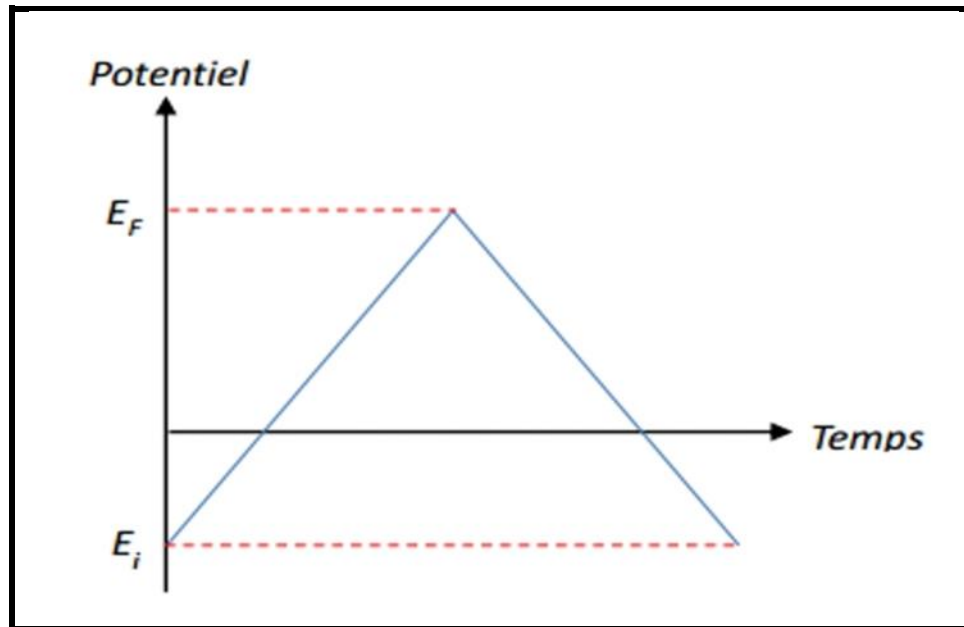


Figure III.3 : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique.

Le voltammogramme obtenu (courbe intensité-potentiel) est caractérisé par plusieurs paramètres [7].

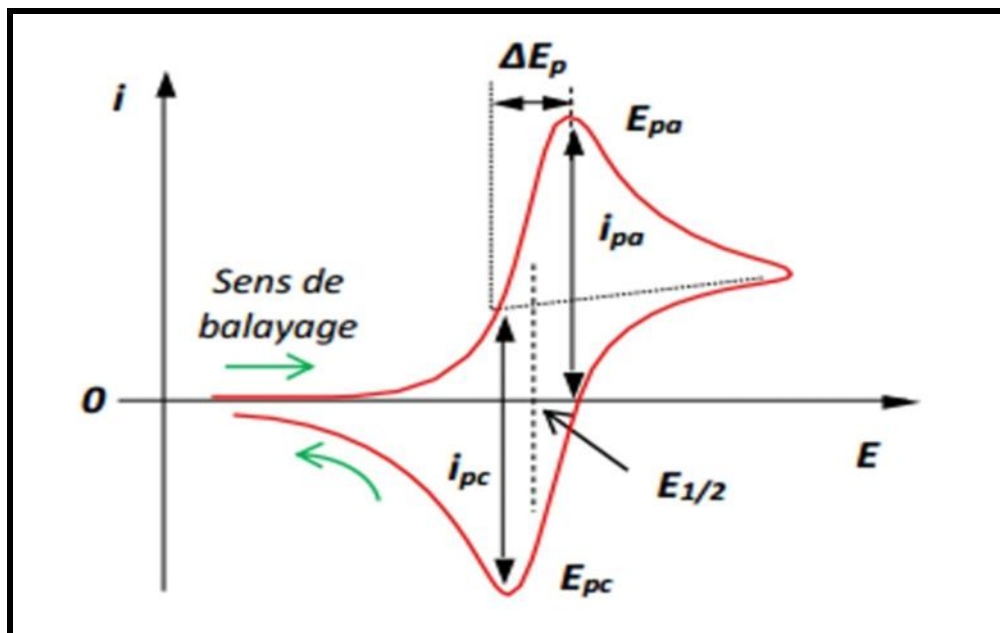


Figure III.4 : Voltampérogramme pour un système réversible.

Avec :

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

$E_{1/2}$: potentiel de mi- vague.

i_{pa} , i_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel du pic anodique et cathodique.

L'analyse classique de ces courbes permet d'évaluer certaines caractéristiques du système étudié. Dans le cas par exemple d'un transfert électronique réversible ou quasiréversible et d'une limitation de la réaction par la diffusion des ions en solution, l'intensité du pic i_p est alors directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage [13].

Le domaine de potentiel imposé est choisi pour que ce dernier devienne suffisamment négatif pour permettre la réduction de l'espèce Ox. Le courant mesuré est cathodique: sa valeur augmente. L'espèce oxydante est consommée à l'électrode et s'y épuise (la matière n'arrive plus à l'électrode par convection), la valeur de courant commence à décroître. L'espèce Red produite à l'électrode s'accumule. Lorsque le potentiel final E_f est atteint, le balayage retour commence, la réaction de

réduction continue jusqu'à ce que le potentiel imposé soit suffisamment positif pour permettre l'oxydation de Red accumulé à l'électrode. Un courant anodique apparaît, un deuxième pic se dessine [5].

Dans le cas d'un système réversible (transfert de charge très rapide), la réponse se présente sous la forme de deux pics. Deux courants de pic sont définis :

I_{pc}, courant de pic cathodique.

Et **i_{pa}**, courant de pic anodique.

La relation de Randles-Sevcik [16].

Exprime le courant de pic IP (eq III.1) :

$$IP = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} a D^{1/2} V^{1/2} C^* \dots\dots\dots(\text{Eq.III.1})$$

V : vitesse de balayage (V.cm⁻¹).

C* : concentration de l'espèce électro active (mmol.l⁻¹).

n : nombre d'électrons échangés a : surface de l'électrode (cm²).

D : coefficient de diffusion (cm².S⁻¹).

L'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est utile pour tester le caractère réversible d'un système redox donné.

Voltampérogramme de la Voltammétrie cyclique

$$AEp = Epa - Epc = 0.058/n \dots\dots\dots(\text{Eq.III.2})$$

$$Epa = E_{1/2} + 0.029/n$$

$$Epa = E_{1/2} - 0.029/n$$

E_{1/2} : potentiel de demi-vague du couple redox considéré.

Lorsque la méthode appliquée à un système irréversible, l'expression donnant l'intensité du courant de pic (équation III.2) n'est plus adaptée. La vitesse du transfert électronique étant plus faible que

celle du transfert de matière, on introduit le paramètre n_a , nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante (équation III.3).

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n (\alpha' n_a)^{1/2} aD^{1/2} V^{1/2} C^* \dots\dots\dots(\text{Eq.III.3})$$

Les réactions quasi réversibles correspondent à des systèmes dans lesquels le transfert de charge est lent et pour lesquels la réaction inverse doit être prise en compte. L'intensité des pics n'est plus strictement linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage [1].

III.2.1.3 Différents types de voltammogrammes

La voltammétrie cyclique consiste à effectuer un balayage aller-retour complet du potentiel appliqué. Dans le cas qui nous intéresse, la caractéristique de $I(E)$ aller est différente du caractéristique retour car entre l'aller et le retour, la couche de diffusion a été modifiée dans sa composition. L'allure de la variation du courant au cours du temps et celle du voltampérogramme cyclique sont données par les figure III.5 et III.6.

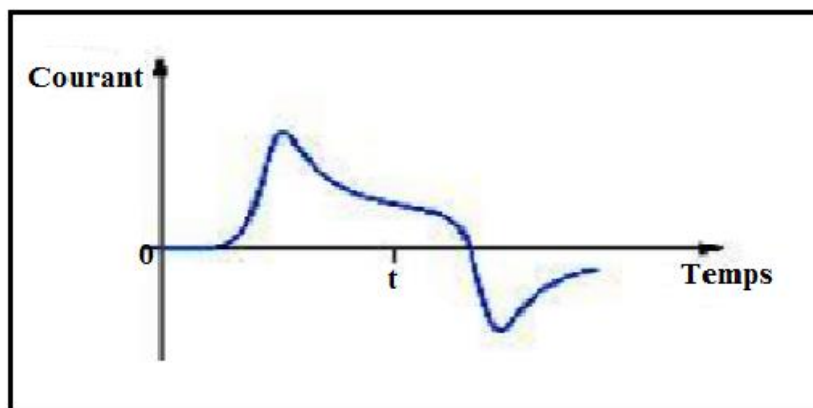


Figure III.5 : variation du courant en fonction du temps en régime de diffusion pure [15]

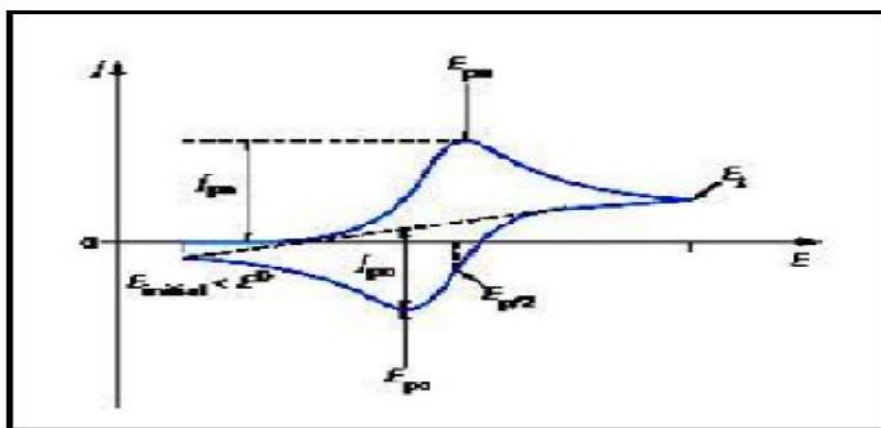


Figure III.6 : allure du voltampérogramme cyclique d'un système rapide en régime de diffusion pure (Red seul présent en solution) [15]

Compte tenu de ces modifications de composition, il est évident que la forme du voltampérogramme retour dépend du temps d'inversion et du potentiel d'inversion. L'analyse de ces voltampérogramme en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permet de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) (figure III.7).

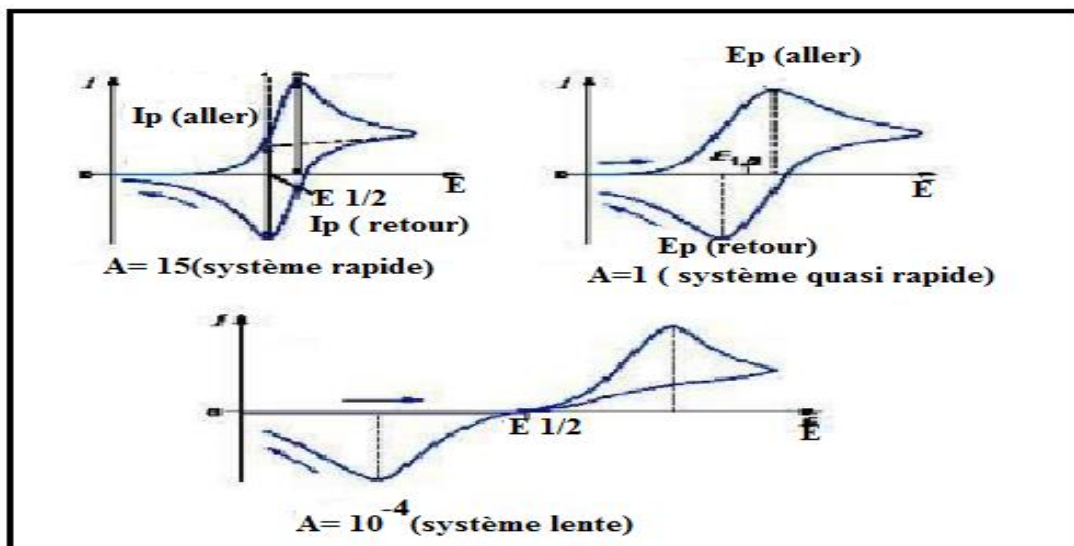


Figure III.7 : différentes allures des voltampérogramme cycliques selon la rapidité du système.

III.2.1.4 Application de la voltammétrie cyclique dans le domaine de capteur chimique

La voltammétrie cyclique s'applique avantageusement dans le domaine de capteurs chimique car elle permet d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu [16], et aussi pour fonctionnaliser la surface d'électrode de travail par électro-greffage (par exemple électro greffage de sel de diazonium sur la surface d'électrode [17,18]). Cette technique non invasive qui ne requiert pas d'instrumentation complexe permettant des applications courantes en laboratoire. Il est possible d'employer cette technique non seulement pour caractériser le comportement et les propriétés des différentes couches fonctionnalisées sur la surface d'électrode de travail, mais également comme un moyen de transduction pour la détection des molécules cibles comme les métaux lourds [19,14], le brome [20] l'hydrazine, [21] les nitrites, [22] et ainsi que le phénol [23].

III.2.1.5 Composants

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont:

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.
- Les trois électrodes sont:
 - Une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice).
 - Une électrode de référence.
 - Une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant [24].

III.2.1.6 Avantage de la voltammétrie (voltamétrie) cyclique:

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

- La rapidité de la mesure ;
- La possibilité de limiter le nombre de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé ;
- L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode ;
- La possibilité d'étudier des réactions inverses ;
- L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction (nature, concentration...);

- La détermination de certain paramètre électrochimique comme le coefficient de diffusion et de la surface spécifique du matériau conducteur [25].

III.3 Dispositif électrochimique expérimental

Toutes les expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique, la voltamétrie cyclique basées sur le montage expérimental de la figure (III.8) : Ce dernier est composé d'un potentiostat, d'un ordinateur pour le pilotage des appareils, l'acquisition et le traitement des données et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes :

- L'électrode de travail (ET) ;
- L'électrode auxiliaire (EA) ;
- L'électrode de référence (ER).

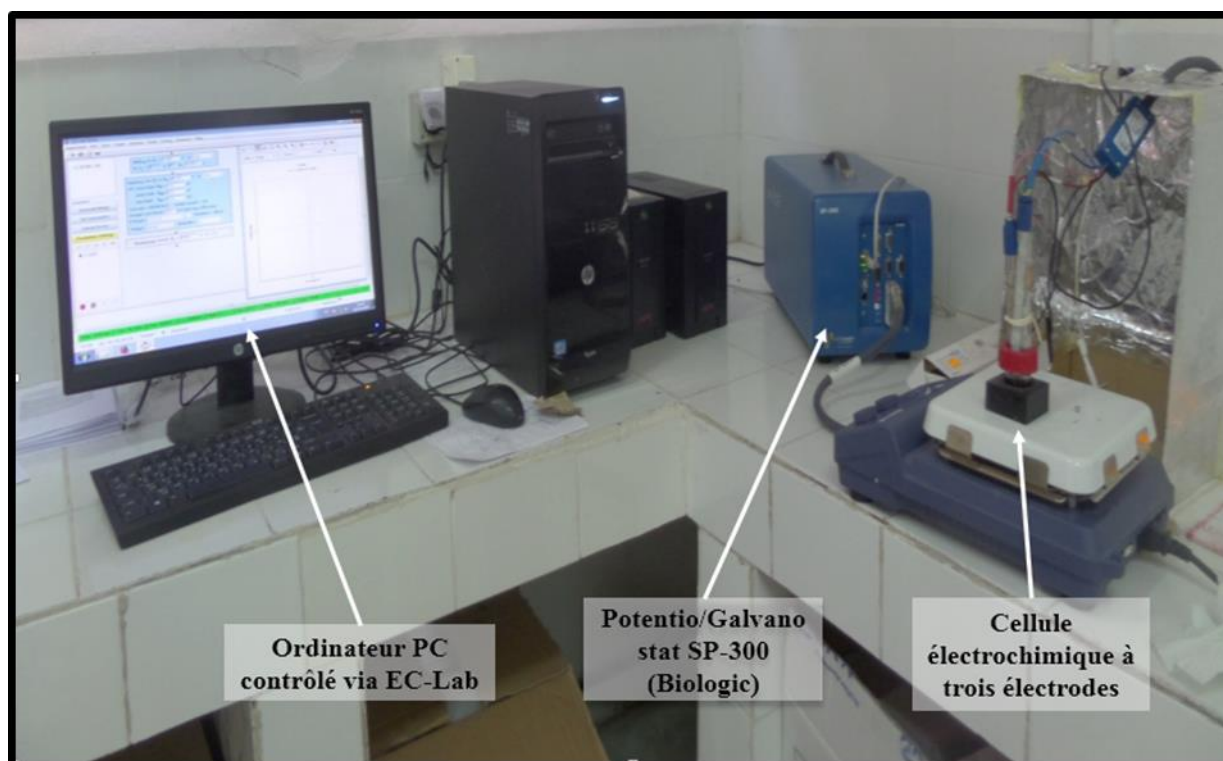


Figure III.8: schéma du dispositif expérimental composé d'une cellule à trois électrodes connectées au potentio/galvanostat SP 300 (Biologic, France) pour les mesures électrochimiques.

III.3.1 Les électrodes

III.3.1.1 Electrode de travail E

Est une microélectrode de petite surface d'ordre de mm^2 dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétriques. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltampérométrie sont:

- Les électrodes de Hg sous deux géométries différentes: électrode à goutte de Hg pendue; électrode à film de Hg
- Les électrodes solides (fixe ou tournante), formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir et CV (carbone vitreux).
- L'électrode tournante: animée d'un mouvement de rotation, dans le but de se placer dans les conditions expérimentales d'un régime de diffusion [19].

III.3.1.2 L'électrode de référence

C'est le deuxième composant-clé de toute cellule voltamétrique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques.

Les exigences principales pour les électrodes de référence sont données par Janz et Ives : [30]

- Les électrodes de référence doivent être réversibles. La réversibilité peut être estimée par la valeur du courant d'échange ionique à l'interface électrode de référence/électrolyte de référence interne, laquelle doit être très élevée.
- Les électrodes de référence doivent être reproductibles, c'est-à-dire que, leur potentiel doit être le même dans des conditions identiques et sans phénomènes d'hystérésis.
- La stabilité du potentiel à long terme doit être très élevée. Le potentiel des électrodes de référence doit être indépendant de la concentration des espèces ioniques présentes dans la solution à mesurer.

- L'électrode au calomel commerciale ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$ saturée), mais aussi l'électrode argent/chlorure d'argent ($\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{KCl}$ (saturé)) correspondent parfaitement à toutes ces conditions et peuvent donc être utilisées comme électrodes de référence [30].

III.3.1.3 L'électrode auxiliaire (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 voltampérogramme 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.

Assure le passage du courant dans la solution (la pile) et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone (graphite) et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

III.3.2 Echantillon de mesure

La solution contient le solvant, un électrolyte inerte en grande concentration pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le/les composé(s) à analyser (aussi appelé dépolariser) qui subit la réaction redox à la surface de l'électrode de travail.

L'électrolyte est un système renfermant des ions. Il est obtenu par dissolution d'un soluté ionique dans un solvant. Le pouvoir dissociant des solvants varie selon la valeur de leur constant diélectrique ϵ . Les solvants dont tels que $\epsilon > 40$ sont dissociant et entraînant une dissociation totale des solutés ioniques.

Les solvants dont tels que $\epsilon < 10$ sont peu dissociant (benzène, toluène, chloroforme, dioxane), la fraction des ions provenant du composé dissous est faible.

III.3.3 La cage faradique

L'utilisation d'une cage faradique reste indispensable pour pouvoir éliminer les interférents électriques. Le principe de la cage de Faraday est que tout matériau conducteur peut être utilisé pour bloquer les champs électromagnétiques. Cela signifie qu'une cage en matériau conducteur peut protéger les objets à l'intérieur de la cage des interférences électromagnétiques provenant de l'extérieur. Lorsqu'un champ électromagnétique frappe une cage conductrice, les charges électriques

dans le matériau se déplacent pour neutraliser le champ électromagnétique à l'intérieur de la cage, permettent ainsi une zone de champ électromagnétique nul.

III.3.4 Electrolyte support

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent aux réactions d'électrode. Ses ions doivent être électro- inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas, dans les conditions expérimentales utilisées, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent. En présence d'un électrolyte support, on considère donc que le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution, s'effectue à proximité de la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique. En théorie, l'électrolyte support seul ne donne aucun courant et ce quel que soit le potentiel appliqué, mais dans la réalité, un faible courant résiduel existe toujours. Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électroactif 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, dans nos expériences en utilisant le ferreux comme un couple Ox/Red préparé dans une solution tampon.

PARTIE II RESULTATS EXPERIMENTALES

III.4 Réactifs et Produits utilisés

Les réactifs et les produits utilisés dans le cadre de ce travail sont listés dans le tableau ci-dessous

Tableau III.1: liste des réactifs et des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	Pureté(%)
Aniline	C_6H_7N	93.13	1.02	99
Acide picrique	$C_5H_4O_3N_4$	168.11	/	100
Acide sulfurique	H_2SO_4	98.079	1.84	95
Acétone	C_3H_6O	58.08	0.79	/
L'éthanol	C_2H_6O	46.07	/	/
L'eau bidistillée	/	/	/	/
Chlorure de potassium	KCL	74.55	1.98	99.6
Peroxydisulfate d'ammonium PDS	$(NH_4)_2S_2O_8$	228.18	/	/
Chlorure de Fer	$FeCl_3$	162.20	99	/
Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	$[CH_3(CH_2)_{15}N(C_3H_7)_3]Br$	364.46	/	/
Tétrahydrofurane (THF)	C_4H_8O	72.105	/	99.9
Eau oxygénée	H_2O_2	34.01	1.46	100
Dihydrogénophosphate de sodium	$NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$	156.01	/	/
D'hydrogénophosphate de sodium	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	120.0	/	99.7
Ferrocyanure	$[Fe(CN)_6]^{-3}$	329.24	/	/
Ferrocyanure	$[Fe(CN)_6]^{-4}$	368.34	/	/

III.5 Matériels utilisés

- potentio/galvanostat SP 300 ;
- Spectromètre UV-visible ;
- Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ;
- Vortex ;
- Electrode de carbone vitreux ;
- Electrode de référence : argent/chlorure d'argent (Ag, AgCl | KCl (saturé) ;
- Electrode de platine ;
- Micropipettes ;
- Fioles jaugée;
- Pipettes graduée;
- Burette;
- Béchers;
- balance analytique;
- Cristallisateur;
- Pissette d'eau;
- Papier filtre;
- Papier de polissage;
- Agitateur magnétique.

III.6 Propriété électrochimique d'électrode de travail

III.6.1 Nettoyage de l'électrode de travail

Il est nécessaire que l'électrode soit nettoyée avant toute analyse. Un traitement différent s'avère nécessaire pour ces électrodes à cause de leur épaisseur et de leurs différentes conceptions. En effet l'électrode de travail est nettoyée en trois étapes.

- ✓ **Nettoyage mécanique** : l'électrode de travail est nettoyée avec un papier de polissage.
- ✓ **Nettoyage chimique** :
 - **Méthode 1** : L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min.
 - **Méthode 2** : La deuxième méthode de nettoyage est la plus importante où l'électrode de travail est nettoyée en profondeur en utilisant la solution "piranha". Cette solution

est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (95%), H_2SO_4 , et de 1/3 d'eau oxygénée, H_2O_2 . L'échantillon est laissé 3 minutes dans la solution. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau ultra pure et séchée à l'air ambiant.

✓ **Nettoyage électrochimique :**

Cette étape est la plus importante où l'électrode de travail est trempée dans une solution de NaOH à 0.5M. La surface de ce type d'électrode est alors activée en milieu basique via la voltammétrie cyclique (CV) suite à un potentiel imposé de -1.0V à +1.0V et une vitesse de balayage de $50mV.S^{-1}$ pendant 20 cycles. Ce traitement électrochimique permet de produire de l'hydrogène à la surface par l'électrolyse de l'eau dans la soude et conduit à une surface propre et réduite. La stabilisation des voltammogrammes indiquent la fin du nettoyage et que toutes les impuretés sont désorbées.

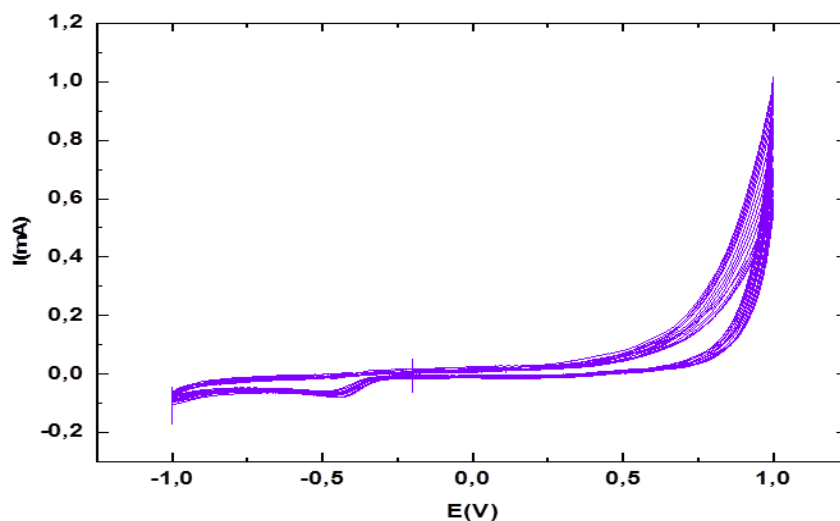


Figure III. 9 : voltammogrammes cycliques de nettoyage électrochimique de l'électrode de travail en carbone vitreux à un potentiel de -1.0V à +1.0V et une vitesse de balayage de $50mV.S^{-1}$ pendant 20 cycles.

III.7 Préparation des solutions

- Pour préparer 100 ml de la solution cyanure de fer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$, deux solutions équimolaire ont été mélangées.
- Une solution A de ferrocyanure de potassium $[\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{-3}$.
- Une solution B de ferrocyanure de potassium $[\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{-4}$.

Les solutions sont réalisées à partir des composés ci-après ;

Tableau III.2 : préparation de la solution cyanure de fer.

	Formule chimique	La quantité	La concentration
Ferrocyanure	$\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{-3}$	0.016g	0.5mM
Ferrocyanure	$\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{-4}$	0.018g	0.5mM
Chlorure de potassium	KCL	0.75g	0.1M

❖ Préparation de la solution tampon de PBS

Pour préparer une solution tampon de phosphate à pH égale 7.4, deux solutions équimolaires (0.2M) ont été mélangées ; Le dihydrogénophosphate de sodium ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et une solution d'hydrogénophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les volumes de ces concentrations ont été indiqués sur le tableau suivant :

Tableau III.3 : Indicateurs pour préparer la solution tampon.

pH à 25 °C	Solution A (ml)	Solution B (ml)
5.8	4.0	46.0
6.0	6.15	43.85
6.2	9.25	40.75
6.4	13.25	36.75
6.6	18.75	31.25
6.8	24.5	25.5
7.0	30.5	19.5
7.2	36	14
7.4	40.5	9.5
7.6	43.5	6.5
7.8	45.75	4.25
8.0	47.35	2.65

❖ Préparation des échantillons

La solution mère d'acide picrique a été préparée à une concentration de 7mM (0,039 ml d'acide picrique dissous dans un volume de 50 ml de la solution tampon pH = 7,4) Les solutions filles ont été diluées dans la même solution électrolyte à partir de la solution mère.



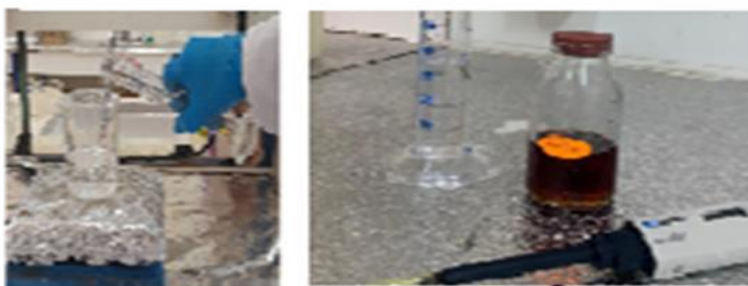
Figure III.10 : solution filles diluées dans solution électrolyte de PBS (1, 3, 4, 5, 6 et 7 mM)

III.8 Synthèse de la polyaniline / Fer par voie chimique

La polyaniline était couramment obtenue par polymérisation oxydative chimique ou électrochimique de l'aniline sur des matériaux conducteurs. Ce polymère était connu pour avoir des propriétés optiques appelées électrochromisme, qui se définit par le transfert d'ions et d'électrons sous un voltage appliqué [29].

La synthèse de PANi/ Fe a été réalisée par une méthode de polymérisation chimique.

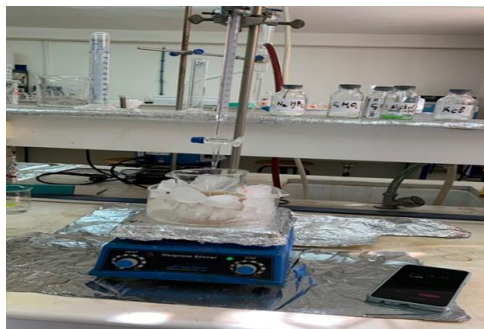
Étape 1 : une solution de CTAB (5mM) a été préparée dans 0.5 mM de H_2SO_4 ($V = 100$ ml). Une solution d'aniline 40 mM ($V = 40$ ml) a été ajoutée à la solution de CTAB et le mélange a été avec un agitateur manitique pendant 30 minutes.



Étape 2 : 50 ml d'une solution $FeCl_3$ (0.05 M) a été ajouté à goutte à la solution précédente l'agitation a été pour suivre pendant 30 minutes.



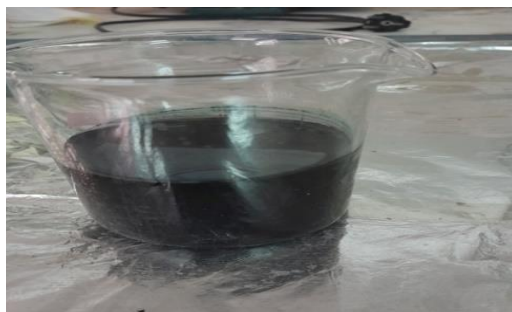
Étape 3 : en suite le bécher a été transféré dans un ban de glace et la température a été maintenue en dessous de $0C^\circ$.



Étape 4 : en suite une solution de PDS 50 mM ($V= 60\text{ml}$) pré-refroidie a été ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline tout en agitant sur une période de 30 min.



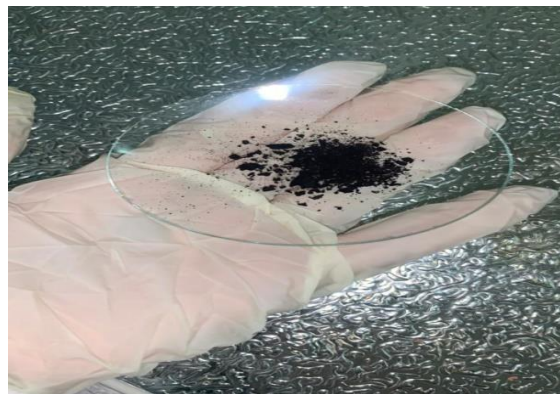
Étape 5 : après 12h on obtient une solution colloïdale de couleur vert foncé.



Étape 6 : la précipité formé a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'acétone.



Étape 7 : le complexe PANi / Fe purifié a été séché à température ambiante



- Le composite PANi- Fe résultant est utilisé pour d'autres études électrochimiques.

Remarque : l'eau bidistillée a été utilisée pour toutes les expériences.

III.8.1 Caractérisation de polyaniline/Fer

III.8.1.1 Caractérisation par FTIR

- Caractérisation et comparaison entre la polyaniline et le complexe métallique PANi- Fe

Les spectres infrarouges ont été obtenus par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, de type Perkin Elmer FT-IR/FTIR, La PANi est mélangée avec du Kbr broyés puis pressé de façon à obtenir de pastille de 13 mm de diamètre et d'environ 1mm d'épaisseur.

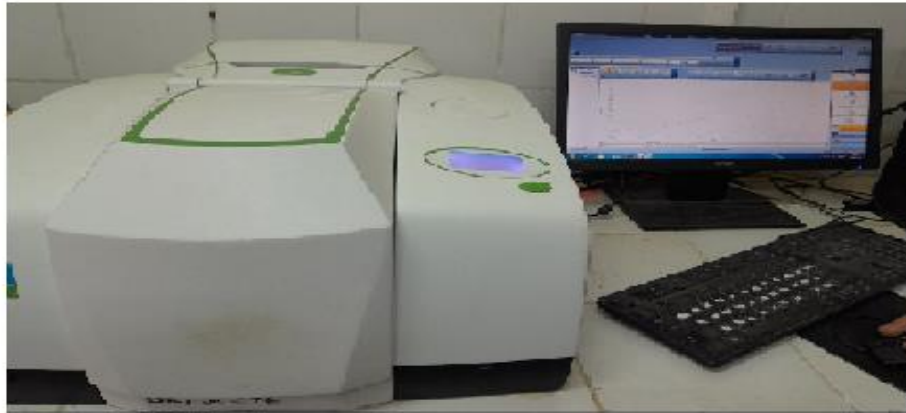


Figure III.11 : Spectromètre Perkin Elmer FT-IR/FTIR

Les absorptions caractéristiques du complexe sont présentées sur la figure III.12 et son aussi rassemblé dans le tableau III.3. Ce spectre représente des différentes bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique

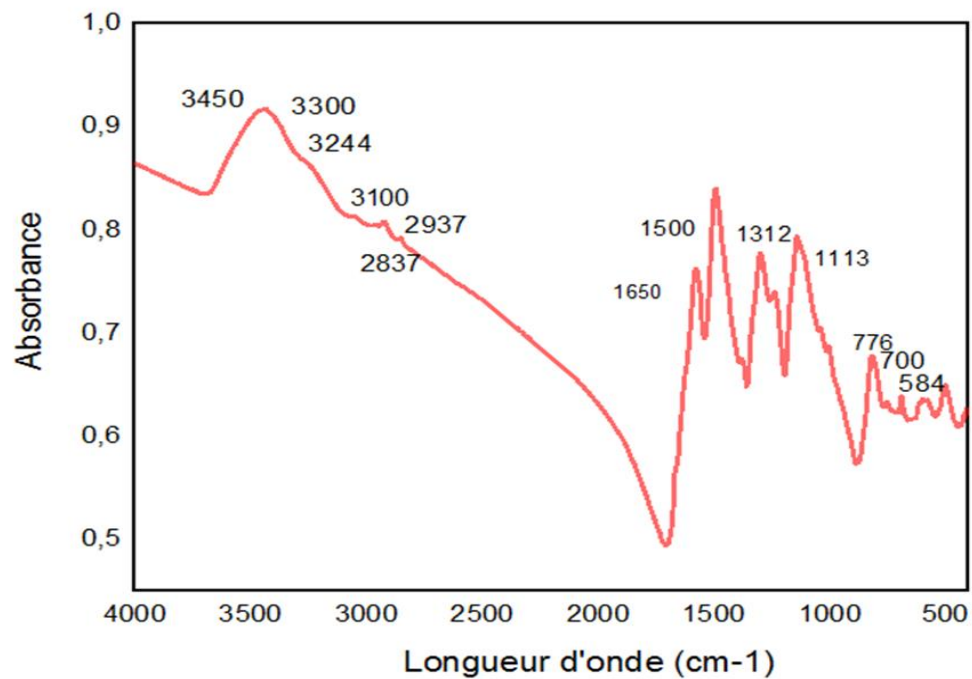


Figure III.12 : Spectres FTIR de la polyaniline synthétisée

À partir des spectres ci-dessus, nous avons pu attribuer les bandes d'absorption FTIR aux vibrations correspondantes, caractéristiques de la polyaniline dopée au Fe. Les différentes bandes caractéristiques pour chaque pic ont été attribuées à des groupes fonctionnels selon « International Infrared Tables for Spectroscopy » rapportées dans le tableau III.4 de la littérature.

Tableau III.4 : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.

Bande FTIR (cm⁻¹)	Attribution
3468	Vibration d'élongation moyenne de la liaison N-H amines secondaire Caractérisé par la présence de deux pics le 1er entre (3300 et 3500 cm ⁻¹) et le 2eme entre (3200 et 3400cm ⁻¹). [26]
2922	Vibrations de valence fortes de la liaison C-H aromatique. [29-30] caractérisé par la présence de plusieurs bandes (2850 à 3000 cm ⁻¹). [27]
1636	Mise en évidence de la présence de fonctions imine protonée par la bande située vers 1580 cm aussi. [28]
1511 et 1536	Vibrations de valence moyenne de la liaison C=C aromatique caractérisé par la présence de 2 bandes vers 1600 cm ⁻¹ (quinoid) et une bande vers 1500 cm ⁻¹ benzenoid. [29]
1042	Vibrations de valence moyenne de la liaison C-H des cycles aromatiques 1020 et 1170 cm ⁻¹ . [26]
1037	Vibrations de valence moyenne de la liaison C-N du Ph-NH et Ph-NH-Ph caractérisé par la présence d'une bande entre 1020 et 1220 cm ⁻¹ . [26]
800	Absorption typique de l'enchaînement tête à queue entre les unités anilines (bande de vibration de déformation hors du plan des protons benzéniques pour un cycle comportant 2 H adjacents. [28]
788	Déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué. [27]
584	Fe. [27]

Les deux bandes d'absorption à environ 3300 et 3450 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques de la liaison NH des amines primaires à cycle aromatique. Les bandes entre 2937 et 3100 cm^{-1} sont associées à des vibrations d'étirement de la liaison CH du cycle aromatique. Les deux bandes à environ 1500 et 1650 cm^{-1} sont dues à l'élongation de la liaison C=C du cycle aromatique, et à $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ à cause de la déformation de la liaison NH du cycle aromatique primaire. Ensuite, l'allongement de la liaison CN à $\sim 1312 \text{ cm}^{-1}$ a été attribué à l'amine aromatique. Enfin, deux bandes à 700 et 776 cm^{-1} sont caractéristiques de la déformation hors plan de la liaison CH du cycle aromatique disubstitué.

Un pic de fer caractéristique a été observé autour de 584 cm^{-1} , ce qui a confirmé la présence de particules de fer dans les composites obtenus. Cette information met en évidence la composition des molécules formées.

III.8.1.2 Caractérisation par UV-visible

Le spectre d'absorption a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre de type UNICAM UV 300 à double faisceau. Un détecteur reçoit alternativement les signaux de la référence (solvant) et de l'échantillon. La différence entre les deux signaux est enregistrée en fonction de la longueur d'onde de la lumière. On obtient ainsi le spectre d'absorption du polymère.

La polyaniline a été trempée dans solution tétrahydrofuranne (THF), les spectres sont enregistrés dans la figure III.13.

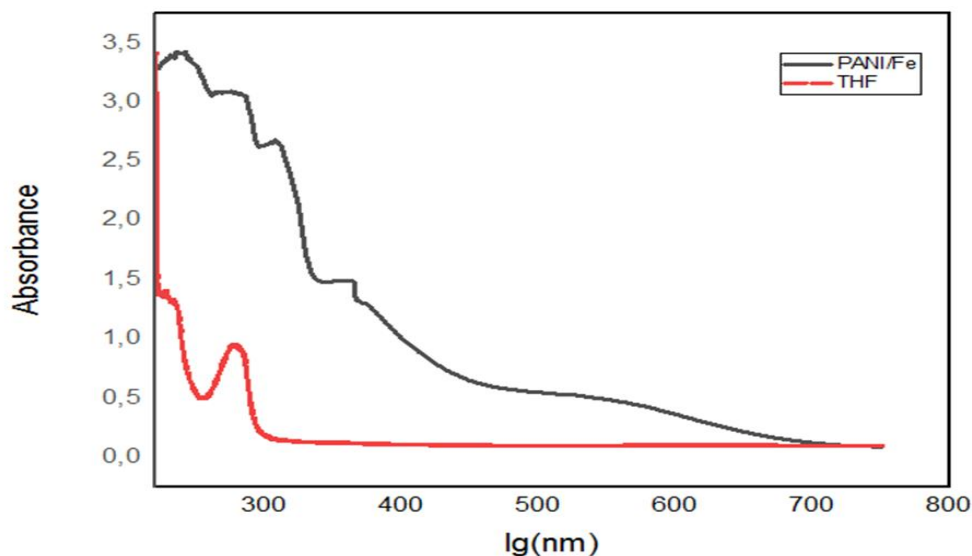


Figure III.13 : spectres UV de la polyaniline synthétisée.

La polyaniline dans THF présente 4 pics avec grande intensité respectivement à 225nm et 300 nm ,320 et 365 nm et un épaulement à 500 nm

III.8.2 Caractérisation électrochimique sur la surface de l'électrode

III.8.2.1 Dépôt du composite PANi- Fe sur l'électrode de carbone vitreux

Le composite PANi -Fe séché a été dispersé dans THF. Ce mélange a été déposé sur l'électrode de carbone vitreux par la méthode de (drop coating) (figure III.14) sur les deux façades de partie sensible de l'électrode. Cette méthode consiste à venir déposer manuellement une microgoutte à l'aide d'une micropipette directement sur la partie active de l'électrode.



Figure III.14 : déposition manuellement des microgouttes directement sur la partie active de l'électrode (la méthode de drop coating).

Cette technique est la plus utilisée en laboratoire car elle est simple, ne nécessite pas de matériel spécifique ni de compétence particulière, de plus il n'y a aucune perte de produit déposé, néanmoins la reproductibilité de cette technique est très aléatoires (variation d'épaisseur et de dimension).

III.8.2.2 Caractérisation électrochimique de PANi-Fe par CV

L'étude voltammétrique d'espèces électroactives soluble constitue un outil pratique pour surveiller les différentes étapes de préparation du capteur sur l'électrode de carbone vitreux (ECV). La figure III.14 présente les voltammogrammes de l'ECV nue et de l'ECV modifiée avec le composite PANi-Fe. Les mesures ont été réalisées dans une solution de cyanure de fer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ (5mM) préparée dans le PBS salin de pH égale 7. Le potentiel imposé varie entre -0.8 V a +0.8 V pour une vitesse de balayage égale à 50 m V/S pendant quelques cycles. On peut voir que pour l'ECV nue, l'apparition d'un pic anodique et un pic cathodique correspondre aux réactions du couple redox (cyanure de fer). Lorsque la surface d'électrode a été fonctionnalisée avec PANi-Fe, le transfert d'électrons a été modifié. En conséquence, une diminution évidente des pics anodiques et cathodiques a été observée, indiquant la formation de la couche active.

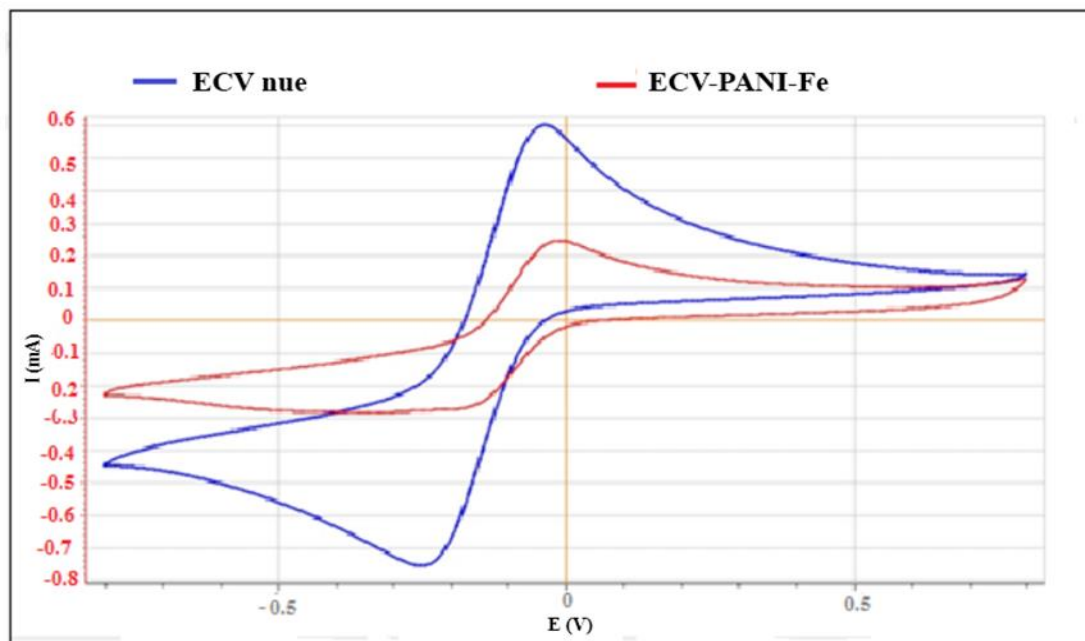


Figure III.15 : caractérisation de l'ECV nue et modifiée ECV /PANi-Fe par voltamétrie cyclique à 50mV/s.

ECV nue et modifiée ECV /PAni-Fe par voltamétrie cyclique à 50mV/S dans une solution de cyanure de fer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ (5mM) préparée dans solution tampon phosphaté salin de pH égale 7.

III.9 Détection électrochimique de l'acide picrique

L'effet de concentration a été évalué par injection successives d'acide picrique à différentes concentration de l'analyte allant de 1, 3, 4, et 5 mM.

Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur la figure (III.16). La plage de potentiel utilisée pour la détection électrochimique de l'acide picrique est située entre -0,8 et +0,2 V. Une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV s⁻¹ a été utilisée pour le processus d'oxydation et de réduction.

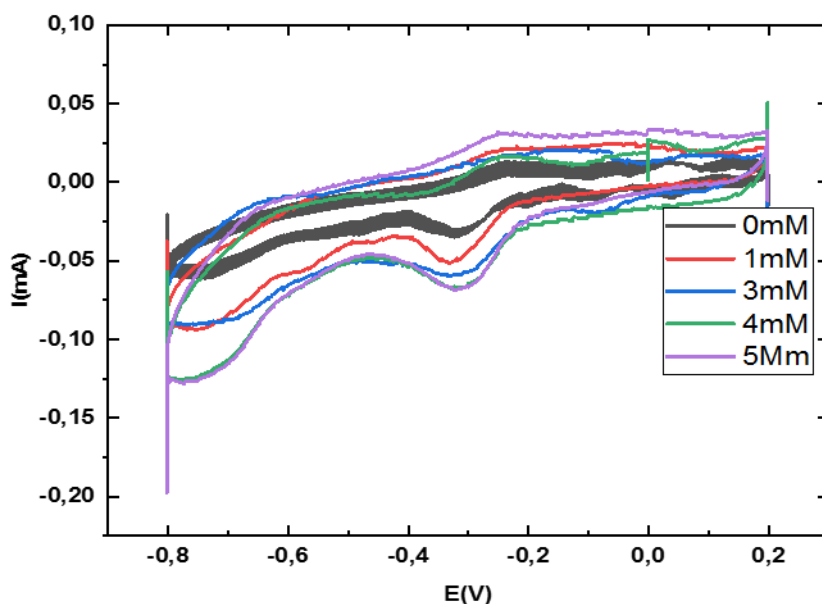


Figure III.16 : CV obtenus à, ECV / PAni-Fe dans une solution tampon phosphate (pH =7,4) contenant différentes concentrations d'Ap (1, 3, 4, et 5 mM), une vitesse de balayage de 50mV /s.

On remarque une évolution de la position des pics de courant de réduction avec la concentration. Le pic cathodique est centré à environ -0,30V, alors qu'aucun pic anodique n'est observé dans le balayage inverse. Lorsque la concentration augmente l'intensité de courant de pic cathodique se

déplace vers des valeurs moins électro-négatives du potentiel, ce qui montre le comportement chimique irréversible à la surface de la couche active.

Afin de trouver une relation linéaire entre le courant des pics cathodique I (mA) en fonction du de la concentration en Acide picrique. Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des pics cathodiques I (mA) en fonction de la concentration en acide picrique

Le tracé représentatif de cette variation est présenté dans la figure III.17 :

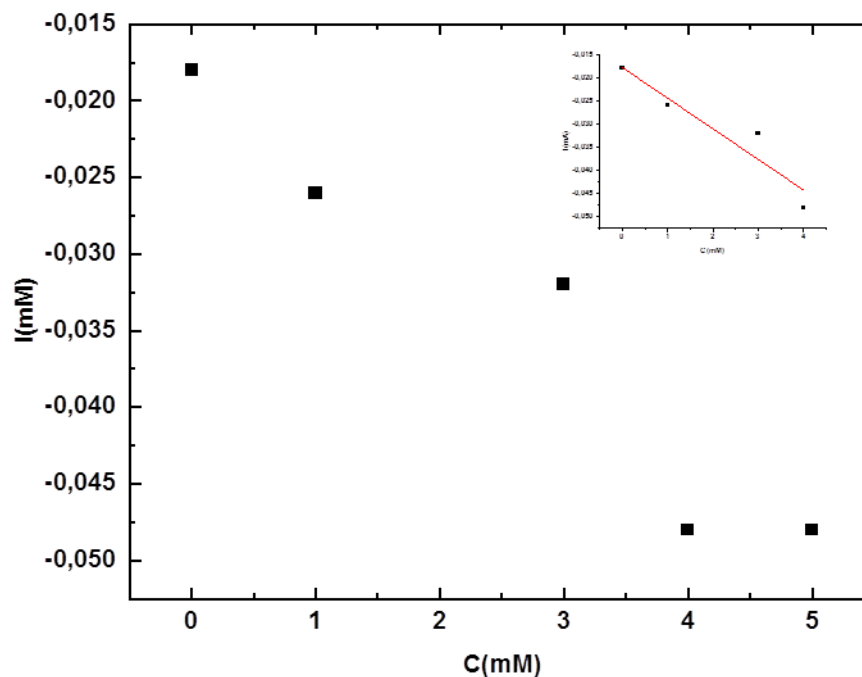


Figure.III.17 : courbes de calibration du capteur. Détection acide picrique à différentes concentration dans une solution tampon PBS à pH= 7,4.

- Caractéristiques analytiques du capteur

- Coefficient de corrélation de $R^2 = 0,91$.
- Sensibilité $4,84 \cdot 10^{-5}$ mA/mM.
- Limite de détection (LOD) 1mM.
- Large gamme linéaire est obtenue de 0mM à 4mM.

III.10 Synthèse de Polyaniline/Fer par voie électrochimique

La polyaniline était couramment obtenue par polymérisation oxydative chimique ou électrochimique de l'aniline sur des matériaux conducteurs. Ce polymère était connu pour avoir des propriétés optiques appelées électrochromisme, qui se définit par le transfert d'ions et d'électrons sous un voltage appliqué [29].

Une solution réactive a été préparée en mélangeant l'aniline ($C = 0,1 \text{ M}$) avec l'acide sulfurique ($C = 1 \text{ M}$). Le mélange a été vivement agité pour assurer une bonne homogénéité. Ensuite La solution électro réactive a été placée dans une cellule électrochimique propre et transparente le film PANi a été déposé électrochimiquement en appliquant différents cycles de VC, réalisées sur une plage de potentiel comprise entre $-0,24 \text{ V}$ et $+1,5 \text{ V}$, à la vitesse de balayage potentielle $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$. La Figure (III.18) montrant une augmentation de la densité du pic de courant à chaque cycle successif, en raison de la croissance régulière du film sur la surface d'ECV. La voltampérométrie cyclique a été choisie pour obtenir un film PANi très adhérent à la surface de l'électrode ;

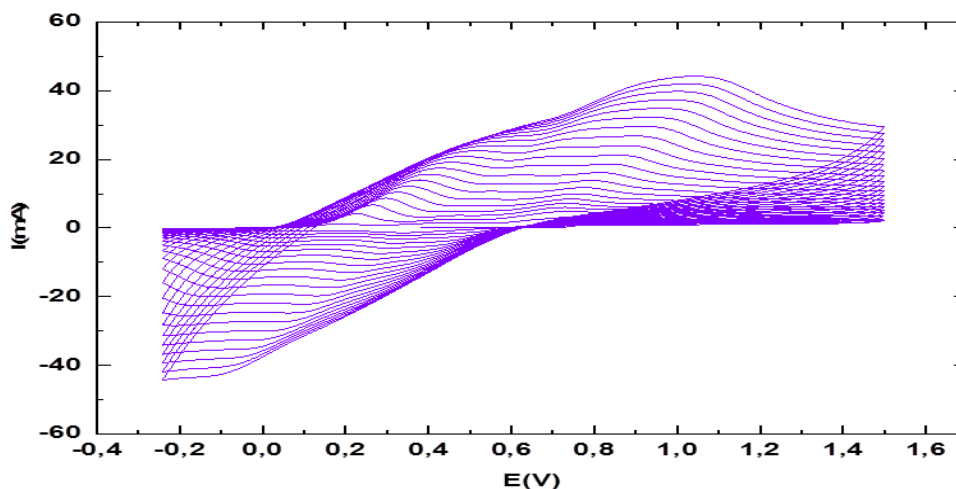


Figure III.18. Voltammogrammes cycliques de l'électropolymerisation de PANi sur ECV à un potentiel de -0.24 V à $+1.5 \text{ V}$ et une vitesse de balayage de $50 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ pendant 20 cycles dans une solution a ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4/0.1 \text{ M aniline}$).

La figure III.18 a montré que pendant le balayage du potentiel positif, deux pics anodiques observés respectivement à $E_{pa1} = 0,420 \text{ V}$, $E_{pa2} = 1,180 \text{ V}$ et pendant le balayage de potentiel négatif, un pic

cathodique apparaissant légèrement entre $E_{pc1} = 0,016V$ et $E_{pc2} = 0,388V$ corresponde aux différents états de la polyaniline.

Un léger décalage vers les valeurs positives et négatives a été observé pour les potentiels de pic d'oxydation et de réduction. Le décalage de potentiel a démontré une augmentation de l'intensité actuelle des pics pour le deux système redox. Cela indique qu'un dépôt de PANi est en train de se former à la surface de l'électrode et que le film obtenu est conducteur et électrochimiquement actif [7]. Après electropolymerisation, un film vert colloïdale visible recouvre toute la surface de ECV indique la formation de polyaniline émeraldine sel (forme conductrice) figure III.19



Figure.III.19: images photographiques a) ECV nue, b) sel d'émeraldine formé suite à la polymérisation électrochimique d'aniline.

L'électrode ECV modifiée par un film de polymère a été émergée dans des solutions de Fer de concentrations ($5 \times 10^{-2} M$) pendant 30 minutes pour permettre l'adsorption des cations de Fe dans le film polymérique figure III.20.



Figure.III.20 : électrode ECV/PAni émergée dans solution de $FeCl_3$ ($5 \times 10^{-2} M$).

III.11 Détection électrochimique de l'acide picrique

La même expérience de la mise en place de la détection électrochimique de l'acide picrique été réalisée avec la polyaniline synthétisée électrochimiquement.

L'effet de concentration a été évalué par injection successives de d'acide picrique à différentes concentration de l'analyte allant de 1, 3, 4, 5, 6 et 7 mM.

La figure III.21 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés à l'électrode modifiée ECV / PANi-Fe dans des solutions contenant différentes concentrations d'acide picrique. La vitesse de balayage de potentiel était de 50mV/s. On remarque une évolution de la position des pics de courant de réduction avec la concentration, à partir de cette figure, nous observons que les courants de pic d'électroreduction d'AP à l'électrode modifiée diminuent avec l'augmentation de la concentration en AP. Lors de l'enregistrement successif du voltammogramme cyclique, un léger décalage vers les valeurs positives a été observé pour les potentiels de pic de réduction.

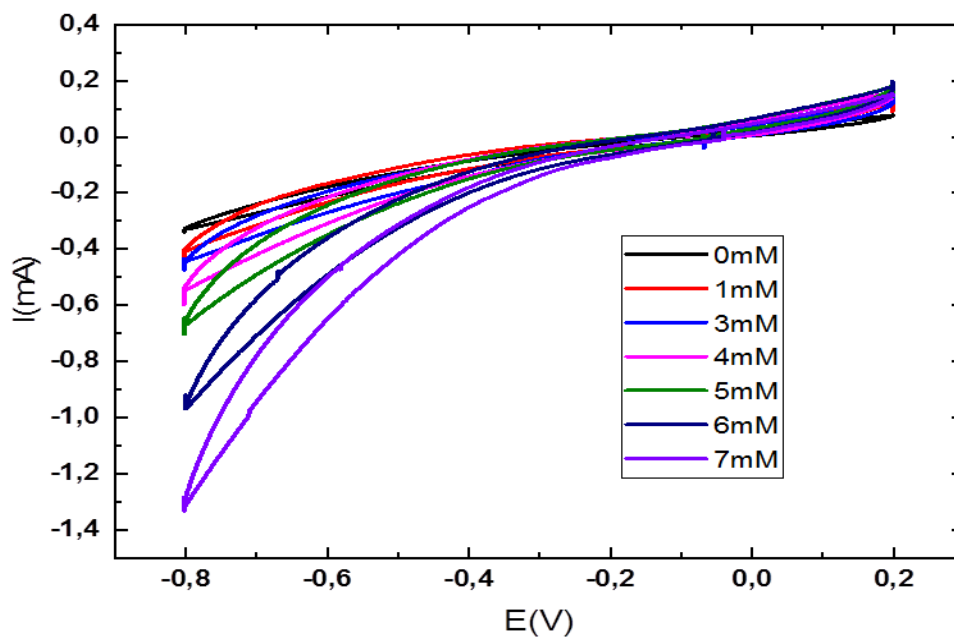


Figure III.21 : VC obtenus à, ECV / PANi-Fe dans une solution tampon phosphate (pH= 7,4) contenant différentes concentrations d'AP (0, 1, 3, 4, 5,6 et 7 mM), une vitesse de balayage de 50m V /s.

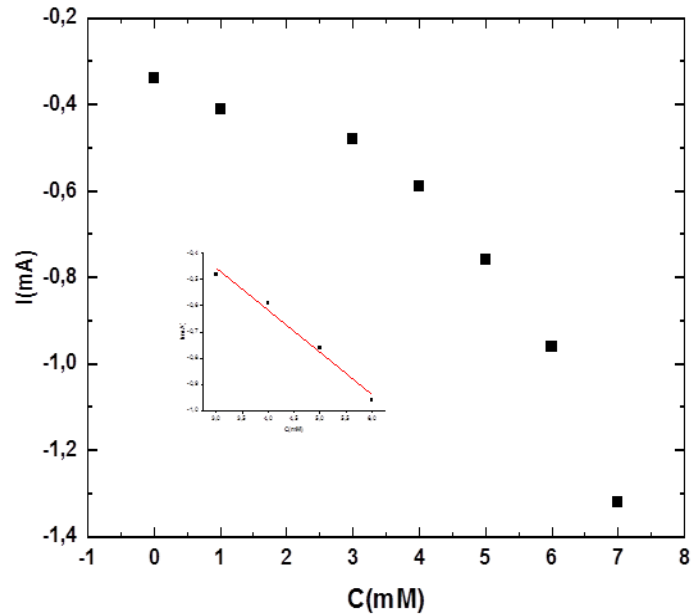


Figure III.22 : courbes de calibration du capteur. Détection acide picrique à différentes concentration dans une solution tampon PBS à pH =7,4.

La courbe d'étalonnage correspondant sur la figure III.22 a montré une linéarité entre 3mM a 6mM d'acide picrique avec $R^2 = 0,984$, une sensibilité de sensibilité $-0,161\text{mA/mM}$, et une LOD de 3mM.

III.11 Conclusion :

En conclusion, ce chapitre a présenté les techniques spectroscopiques FTIR et UV, peut être employée pour l'identification de composé ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

La voltamétrie cyclique est la technique électrochimique utilisé pour la détection de l'acide picrique qui est une méthode rapide et facile à utiliser.

Le composite conducteur de polyaniline/fer a été synthétisé avec succès par une simple procédure chimique et électrochimique.

L'analyse FTIR et UV confirme la structure chimique de PANi-Fe. Le film obtenu après electropolymerisation de l'aniline est conducteur et électrochimiquement actif.

La détection de l'AP a été démontrée à l'aide du composé PANi – Fe. L'électrode modifiée à base de polyaniline /Fer synthétisée chimiquement a montré une linéarité avec une concentration en AP comprise entre 0 et 4mM avec $R^2 = 0,91$, une sensibilité de $4.84 * 10^{-5}$ mA/mM, et une LOD de 1mM.

L'électrode modifiée par voie électrochimique ECV /PANi-Fe a montré une bonne linéarité entre 3mM a 6mM d'acide picrique avec $R^2 = 0,984$, une sensibilité de -0,161mA/mM, et une LOD de 3mM.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, Spectroscopic, Structural and Transport Properties of Conductive Polyaniline Processed from Fluorinated Alcohols, *Macromolecules*, 31, (1998) 3007.
- [2] BENBAYER Chahinez, Intitulé du cours Caractérisation des polymères, Maitre de conférences b à l'université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf, Département chimie organique industrielle, 2017/2018. .
- [3] Aissam AIROUDJ, Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline, Thèse docteur chimie et physico-chimie des polymères, université du Maine, le 7 Décembre 2007.
- [4] MOUZALI Saida, Synthèse de polymère semi-conducteur, sa caractérisation et amélioration de sa conductivité électrique par dopage, Mémoire magister, génie électrochimique, département de Génie Des procédés, Université Ferhat Abbes-Setif- Alger.
- [5] MECHERI Nacira, Elaboration de nouveaux capteurs à base d'ionophores sélectifs pour la détection des métaux lourds dans l'eau, Thèse de doctorat, Université badji mokhtar-ANNABA, Département de Génie des Procédés, 2018.
- [6] A. Bard and L. Faulkner, "Electrochemical methods: Fundamentals and applications", John Miley & sons, Inc. 2001.
- [7] M.L. Oularbi, "Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie: application aux capteurs électrochimiques," thèse de doctorat en Physico-chimie des matériaux et électrochimie, en cotutelle entre l'université de SORBONNE, et l'université de HASSAN II CASABLANCA, 2018.
- [8] TOUATI Amina, Élaboration de nouveaux capteurs chimiques et biocapteurs sélectifs pour la détection du Zinc et de l'urée dans les milieux réels, Thèse doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, Département de Génie des Procédés, 2017.
- [9] Z. Borkowska et al, "Double layer structure at the mercury/N-methylformamide interface", *J. Electroanal. Chem.*, Vol.124, 1981, pp.263-275.

- [10] A.M. Bond, "Techniques and procedures for polarography in anhydrous hydrogen fluoride: Fabrication of a teflon DME by electrical discharge", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 39, 1972, pp.137-146.
- [11] C. Lamy, P. Malaterre, "Analyse théorique du fonctionnement et de la stabilité d'un système potentiostatique a large bande passante avec correction automatique de chute ohmique", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 32, 1971, pp.137-151.
- [12] J. Tacussel, "Facteurs déterminant le temps de réponse d'un potentiostat. Technique nouvelle pour la mise en œuvre de la méthode de la "préimpulsion" potentiostatique", *J. Electrochim. Acta.*, Vol.11, 1966, pp.437-447.
- [13] M .Gibilaro, "Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus ; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires," thèse de doctorat en génie des procédés et de l'environnement, université de PAUL SABATIER, TOULOUSE III, 2008.
- [14] W. Zhang, J. Yin, F. Min, L. Jia, D. Zhang, Q. Zhang, J. Xie, "Cyclic voltammetry analysis of copper electrode performance in Na₂WO₄ solution and optical property of electrochemical synthesized CuWO₄ nanoparticles", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 690, 2017, 221-227.
- [15] LAMACHE, Myriam et BAUER, Denise. Étude, par chronoampérométrie, de l'électrode à pâte de carbone à liant électrolytique et solide électroactif incorporé. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1977, vol. 79, no 2, p. 359-364.
- [16] G.Cauquis et D.Serve, "Quelques observations relatives aux voltammétries sur électrode de carbone vitreux dans les milieux aprotiques", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 34, 1972, pp.A1-A6.
- [17] R. BOURGEOIS et A. Delay, " Contribution de la voltammétrie a l'étude du comportement électrochimique, sur électrode de mercure, de certains ortho- et para-nitrophenylazobenzenes", *Electrochim. Acta*, Vol. 22(8), 1977, pp.857-865.
- [18] Z. Üstündağ, A. Osman Solak, "EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization", *Electrochim. Acta*, Vol. 54(26), 2009, pp. 6426–6432.

- [19] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C. S. Henry, "Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) ", *Anal. Chim. Acta*, Vol.874, 2015, pp. 40–48.
- [20] B. Bennett, J. Chang, A. J. Bard, "Mechanism of the Br₂/Br⁻ Redox Reaction on Platinum and Glassy Carbon Electrodes in Nitrobenzene by Cyclic Voltammetry", *Electrochim. Acta*, Vol. 219, 2016, pp.1–9.
- [21] H. Heydari, M. B. Gholivand, A. Abdolmaleki, "Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: An ultra-sensitive hydrazine sensor", *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 66, 2016, pp.16–24.
- [22] A. Terbouche, S. Lameche, C. Ait-Ramdane-Terbouche, D. Guerniche, D. Lerari, K. Bachari, D. Hauchard, "A new electrochemical sensor based on carbon paste electrode/Ru(III) complex for determination of nitrite: Electrochemical impedance and cyclic voltammetry measurements", *Measurement*, Vol. 92, 2016, pp.524–533.
- [23] B. Idbelkas, D. Takky, "Traitement électrochimique d'eaux usées chargées de phénol : étude comparative sur des électrodes de dioxyde de plomb et de platine", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, Vol. 26 (2), 2001, pp. 33-44.
- [24] Sanchez, M. C. 2002, *Int. J. of Foods Sci. Tech*, Vol. 8, pp. 121-137.
- [25] F.Charef, Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse, thèse de Magister, Université Farhet Abas, Sétif, 2011.
- [26] N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). *Sociedad Química de México*, 2009, Vol. 53, N. 4, Pp 249. ISSN 1870-249X.
- [27] T. Merian. Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac[en ligne]. Thèse Doctorat. France: université du Maine. 2009. Pp 68 Disponible sur : < <http://cyberdoc.univlemans.fr/theses/2009/2009LEMA1021.pdf>> consulté le (03/06/2014).
- [28] S. Picart. F. Miomandre. V. Launay. A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline... . *Bulletin de l'union de physiciens*, 2001, Vol. 95, Pp 590.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[29] J-E. Torres. H. Hu. J.M. Saniger; Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films. *Revista Mexicana de fisica*, 2005, Vol.51, N.5, Pp 485– 486.

[30] Alla PARASKIVA, Developpement de membranes pour les capteurs chimiques potentiometriques specifiques aux ions thallium et sodium, Thèse de doctorat, Mention chimie des materiaux, Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral-Côte d'Opale, 2017.

CONCLUSIONS

GENERALE

Conclusions générales

L'intérêt porté aux capteurs électrochimiques ne cesse de croître, stimulé par leurs nombreuses applications. Grâce à leur rapidité, leur simplicité, leurs petites dimensions et leur faible coût par rapport aux techniques traditionnelles, les capteurs électrochimiques ont pris rapidement une place importante pour le développement industriel.

La détection de très faibles concentrations d'espèces chimiques représente un enjeu de plus en plus important dans des domaines comme l'environnement, la santé et l'industrie.

En raison des propriétés uniques de ce polymère, la polyaniline a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et de nouvelles applications potentielles.

La technique de la voltampérométrie cyclique a été employée pour la détection de l'acide picrique, cette technique offre une excellente sensibilité et permet la détection de l'AP.

Dans cette étude, l'électrode modifiée PAni-Fe/ECV a été utilisée comme un nouveau et simple capteur électrochimique pour la détection de l'AP.

Ce capteur présente des caractéristiques attractives telles qu'une facilité de préparation, une bonne sensibilité considérable, une limite de détection faible, une large plage linéaire et une précision satisfaisante.

Par conséquent, le capteur proposé sera applicable dans les laboratoires d'analyse en tant que méthode d'analyse de l'AP.

المركبات النيترواروماتية بشكل عام و ثلاثي نيترو فينول 2,4,6 (حمض البيكريك) على وجه الخصوص قد لفتت انتباه الباحثين مؤخرًا باعتبارها ملوثات بيئية و متفجرات خطيرة. وقد أدى ذلك إلى موجة من التطوير فيما يتعلق بأساليب الكشف عن هذه المركبات.

توفر التقنيات الكهروكيميائية ميزة كونها سريعة وحساسة وسهلة التنفيذ بفضل حساسيتها العالية ، غالبًا ما تكون المستشعرات الكهروكيميائية هي الأكثر استخدامًا في أي تحليل كهروكيميائي وتم تطويرها على نطاق واسع خلال العقد الماضيين.

تم تصنيع مركب البوليانيلين / حديد الموصل بنجاح بطريقة كيميائية وكهروكيميائية بسيطة. يؤكد تحليل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية التركيب الكيميائي لـ البوليانيلين-حديد.

تم استخدام القطب المعدل PANi-Fe / ECV كمستشعر كهروكيميائي جديد وبسيط للكشف عن حمض البيكريك .

يتمتع هذا المستشعر بميزات جذابة مثل سهولة التحضير، والحساسية الجيدة الكبيرة، وحد الكشف المنخفض، والمدى الخطي الواسع والدقة الكافية. لذلك، سيكون المستشعر المقترح قابلاً للتطبيق في المختبرات التحليلية كطريقة تحليلية لحمض البيكريك

الكلمات المفتاحية: المستشعرات الكهروكيميائية، بوليانيلين ، حمض البيكريك ، البلمرة الكهروكيميائية.

Résumé

Les composés nitroaromatiques en général et 2, 4,6-trinitrophenol (TNP, acide picrique) en particulier ont récemment attiré l'attention des chercheurs en tant que contaminants environnementaux et des explosifs dangereux. Cela a stimulé une vague de développement concernant les méthodes de détection de ces composés.

Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapide, sensible et facile à mettre en œuvre. Grâce à leur grande sensibilité, les captures électrochimiques sont souvent les plus utilisées pour toute analyse électrochimique et se sont largement développées durant ces deux dernières décades.

le composite conducteur de polyaniline/Fer a été synthétisé avec succès par une simple procédure chimique et électrochimique. L'analyse IRTF et UV confirme la structure chimique de PANi-Fe.

L'électrode modifiée PANi-Fe/ECV a été utilisée comme un nouveau et simple capteur électrochimique pour la détection de l'AP.

Ce capteur présente des caractéristiques attractives telles qu'une facilité de préparation, une bonne sensibilité considérable, une limite de détection faible, une large plage linéaire et une précision satisfaisante. Par conséquent, le capteur proposé sera applicable dans les laboratoires d'analyse en tant que méthode d'analyse de l'AP.

Mots clés : capteurs électrochimiques, polyaniline, acide picrique, électropolymérisation,

Summary

Nitroaromatic compounds in general and 2, 4,6-trinitrophenol (TNP, picric acid) in particular have recently come to the attention of researchers as environmental contaminants and dangerous explosives. This has spurred a wave of development regarding methods for detecting these compounds.

Electrochemical techniques offer the advantage of being fast, sensitive and easy to implement. Thanks to their high sensitivity, electrochemical captures are often the most used for any electrochemical analysis and have been widely developed during the last two decades.

The conductive polyaniline/iron composite was successfully synthesized by a simple chemical and electrochemical procedure. FTIR and UV analysis confirms the chemical structure of PANi-Fe.

The modified PANi-Fe/GCE electrode was used as a new and simple electrochemical sensor for the detection of PA.

This sensor has attractive features such as ease of preparation, considerable good sensitivity, low detection limit, wide linear range and satisfactory accuracy. Therefore, the proposed sensor will be applicable in analytical laboratories as an analytical method for PA.

Keywords: electrochemical sensors, polyaniline, picric acid, electropolymerisation.