

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de Génie industrielle



جامعة عباس لغرور خنشلة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الهندسة الصناعية

## Mémoire de Master

No. Réf. : ...../...../2016

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

Réalisé par :

Boutouila Madiha et Kaltoum Ahlam  
Thème

## Elaboration d'un capteur d'or pour la détection des ions de cobalt

*Soutenu le 1/06/2016 devant la commission d'examen composée de :*

Prf. Messaud Benounis  
Dr. Mecherie Nassira  
Dr. Touati Amina

Directeur du Mémoire  
Examineur  
Examineur

## *Remerciements*

---

---

Le modeste travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de recherche *LCIP* de l'université de kenchela, à cette occasion nous tenons à remercier le professeur *BENOUNIS MESSAOUD* directeur de ce mémoire, de nous avoir accueilli dans son laboratoire, d'avoir accepté de diriger ce travail et nous lui exprimons notre très profonde reconnaissance pour son soutien et sa disponibilité.

Un grand merci à *Dr : Touati Amina* pour son aide précieuse aux cours des essais expérimentaux ainsi que pour sa gentillesse et sa patience. Nous remercions également les membres de jury, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter examiner ce travail.

Egalement nous tenons à remercier tous les collègues, ou plutôt amis, *NADJAT, NASSIRA, SAMIRA, HAYET, MOURAD, ZAKARIA* de leurs soutiens, aide et conseils judicieux.

En fin, à remercier du fond du cœur notre famille qui n'ont cessé de nous encourager tout au long de ces années d'études, et qui ont toujours été présents pour nous.

# *DEDICACE*

Elhamdolillah tout puissant de m'avoir donné l'effort pour réaliser ce travail.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de " *LCIP* "

Université de khenchela.

Je remercie vivement *Mr. Messaoud bnouniss* ; professeur à l'université de khenchela et

directeur du laboratoire *LCIP* pour avoir dirigé ce travail ainsi que pour ses conseils, et

l'honneur pour l'encadrement.

Mes vifs remerciements à *Dr. Touati Amina* pour coopérer avec nous afin de compléter ce

travail et pour ses observations et conseils dans la réalisation de ce travail parfaitement.

Je tenais également à remercier mes amies :

*Mourad, Hayet, Samira, Nadjet, Nacira, Hamza et A.Hakim*

*Pour leur encouragement et aide.*

Ma gratitude et profonde considération s'adressent à *mon binome madiha*.

A mes collègues de travail *Amel, Samiha, Karima, Farouk, Fateh, et surtout*

*Yaakoub.*

Pour finir, je tiens à remercier du fond du cœur ma *famille* qui n'a cessé de m'encourager tout au

long de ces années d'études, et qui ont toujours été présents pour moi.

*Ahlem.k*

---

---

## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	11
GENERALITE SUR LES CAPTEURS.....	12
1.1. Introduction .....	12
1.2. Les capteurs .....	12
1.2.1. Définition .....	12
1.2.2. 2. Sensibilité du capteur .....	14
1.2.3. NATURE DES CAPTEURS.....	15
1.2.4. Modèle d'un capteur.....	15
1.3. Capteurs électrochimiques.....	15
1.3.1. Principe .....	15
1.3.2. Capteurs potentiométrique.....	16
1.3.3. Capteurs ampérométriques .....	19
1.3.4. Types des capteurs .....	20
1.3.5. Capteurs conductimétriques .....	20
1.4. Les biocapteurs.....	22
1.4.1. Principe de fonctionnement des biocapteurs.....	22
1.4.2. Types de biorécepteurs et de transducteurs .....	23
1.4.3. La nanotechnologie et les biocapteurs .....	23
1.5. Les capteurs chimique .....	24
1.5.1. Définition .....	24
1.5.2. Les différents types des capteurs chimiques.....	24
1.6. Généralités sur le Cobalt .....	26
1.6.1. Origine de Cobalt.....	26
1.6.2. Utilisations industrielles et médicales.....	26
1.6.3. Effets sur la santé du cobalt .....	26
1.6.4. Impact sur l'environnement .....	27
1.7. Conclusion.....	28
<i>Chapitre 02.....</i>	<i>30</i>
LES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES .....	30
2.1. Introduction .....	30
2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	30
2.2.1. Généralités et Principes sur l'impédance électrochimique.....	30
2.2.2. Théorie.....	31
2.2.3. Principe de base.....	33

---

2.2.4. Résistance de la solution:.....	35
2.2.5. La capacité de double couche:.....	35
2.2.6. Résistance de transfert de charges : Rtc .....	36
2.2.7. Représentation graphique de l'impédance: .....	36
2.3. la voltamétrie cyclique.....	37
2.3.1. Généralité .....	37
2.3.2. Principe .....	38
2.3.3. Description de la technique .....	40
2.3.4. Les différents systèmes de la voltamétrie cyclique : .....	40
2.4. CONCLUSION .....	41
 <i>Chapitre 03</i> .....	 42
PARTIE EXPERIMENTALE .....	42
3.1. Introduction .....	42
3.2. Appareillage .....	42
3.3. Description du dispositif expérimental :.....	43
3.4. Composé chimique .....	44
3.5. PROCEDURES EXPERIMENTALES.....	44
3.5.1. Préparation de la solution tampon de PBS .....	44
3.5.2. Utilisation d'une électrode d'Or pour déterminé le ph optimale.....	46
3.5.3. Préparation des échantillons.....	47
3.6. Conclusion .....	54
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....	55

---

## Liste des figures

Figure 2.1. Définition d'un capteur.....	7
Figure 2.2. courbe d'étalonnage.....	14
Figure 1.3. Détection électrochimique.....	16
Figure 1.4. Schéma d'un capteur redox.....	17
Figure 1.5. Exemple de courbe intensité-potential de réduction d'une espèce réductible dissoute, obtenue en appliquant une surtension entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.....	20
Figure 1.6. Cellule de conductimètre de laboratoire.....	22
Figure 1.7. Schéma général d'un biocapteur.....	22
Figure 1.8. Familles de biorécepteurs et de transducteurs.....	23
Figure 1.9. Hygromètre capacitif à diélectrique polymère.....	26
Figure 2.1. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.....	31
Figure 2.2. Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions.....	33
Figure 2.3. Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....	33
Figure 2.4. Schéma d'une fonction de transfert.....	34
Figure 2.5. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation Sinusoïdale.....	34
Figure 2.6. Diagramme de Nyquist.....	37
Figure 2.7. Diagramme de Bode.....	37
Figure 2.8. Variation du potentiel en fonction du temps.....	38
Figure 2.9. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques..	40
Figure 3.1. différents pH pour une concentration fixe $10^{-2}$ en ions de cobalt.....	45
Figure 3.2. diagramme de voltammétrie cyclique a différents.....	46
Figure 3.3. variation de l'intensité en fonction de pH.....	46
Figure 3.4. Dilution d'acétate de Cobalt.....	47

---

Figure3.5. Benzo-18-crown-6.....	47
Figure3.6.schéma de variation Voltammogrammes cycliques d'une électrode d'or a différent concentrations.....	49
Figur3.7. courbe de calibrage de la voltammétrie cyclique.....	50
Figure2.9.Spectre d'impédance après l'injection de Co à différente concentration : électrolyte support : PBS, PH=4.....	51
Figure3.10.Circuit équivalent du système étudié de type Nyquist.....	51
Figure3.11. La variation de $R_2$ en fonction de $-\log[\text{Co}^{++}]$ .....	52
Figure3.12. courbe de calibration $R_2$ en fonction de $-\log [\text{Co}^{++}]$ .....	53

---

---

## *Liste des tableaux*

---

tableau 1.1 : appareillage et montage utiliser .....	43
tableau.3.2. Les indicateurs pour préparer la solution tompon.....	45
tableau3.3. modélisation électrique par Zfit.....	52

-

---

---

## *Listes des Acronymes et Symboles*

---

### Acronyme

<b>THF</b>	Tétrahydrofuranne
<b>PVC</b>	polyvinyle chlorure
<b>DBP</b>	dibutylphtalate .
<b>PBS</b>	phosphate buffer saline
<b>SIED</b>	spectroscopie d'impédance électrochimique.
<b>MSDI</b>	Moléculaire Semiconductor-Doped Insulator Heterojunction

### Symbole

<b><math>E_0</math></b>	Potentiel standard
<b>G</b>	Conductance
<b><math>\Gamma</math></b>	conductance spécifique
<b><math>\epsilon_0</math></b>	permittivité du vide
<b><math>\epsilon_r</math></b>	permittivité du matériau
<b>S</b>	surface des électrodes
<b>E</b>	épaisseur
<b>R</b>	résistance
<b>U</b>	tension
<b>Z</b>	impédance
<b><math>\Phi</math></b>	angle de déphasage
<b>F</b>	fréquence de perturbation
<b><math>Q_f</math></b>	charge faradique
<b><math>Q_c</math></b>	charge capacitive
<b>C</b>	capacité de double couche
<b><math>\Omega</math></b>	Pulsation
<b>I</b>	Intensité du courant
<b>If</b>	Courant faradique

---

---

# **INTRODUCTION**

## **GENERALE**

---

# INTRODUCTION GENERALE

---

Le mot latin du capteur, "captor" ou "celui qui prend", est assez général et ambigu. Au niveau de la mesure, un capteur est un dispositif sensible aux variations d'une grandeur (le Mesurande) qui fournit un signal (par exemple électrique) utilisable à des fins de mesure. La Conception d'un capteur fait appel à toutes les ressources offertes par des disciplines scientifiques et techniques. Utilisés dans de nombreuses applications, telles que les installations d'analyse, les réacteurs chimiques, l'industrie alimentaire, le contrôle de l'environnement (eau, air, nettoyages industriels, surveillance de combustion, etc.).

Ce travail, effectué au sein du Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP), a concerné l'élaboration et la caractérisation d'un Capteurs potentiométriques à base de membrane polymère pour la détection des ions de cobalt. Ces membranes sont constituées de polymères permettant la reconnaissance de l'espèce à détecter. Les polymères les plus utilisés sont le polychlorure de vinyle, et encore nous avons développé un nouveau capteur d'or. La réponse de capteur a été analysée par la spectroscopie d'impédance et la voltammétrie cyclique.

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

Le premier chapitre présente des généralités sur les capteurs. Dans ce chapitre, nous présentons les principes de fonctionnement et les applications de quelques capteurs (chimique, électrochimique, biocapteur). Ensuite, nous décrivons également l'origine du cobalt dans l'environnement et les effets de cobalt sur la santé et l'environnement.

Le deuxième chapitre contient deux méthodes électrochimiques, la première La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE, est une technique utilisée depuis quelques décennies. L'intérêt et la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte ne sont plus à démontrer.

Cependant, la technique est limitée a la mesure de grandeurs globales (courant ou potentiel), moyennes sur l'aire totale de la surface active analysée. La deuxième la voltammétrie cyclique est une mesure électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, et on mesure le cycle (éventuellement incomplet) que suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel.

---

Dans le dernier chapitre, nous présentons une étude expérimentale d'électrode d'or détecté l'acétate de cobalt en utilisant les deux méthodes d'analyse : spectre d'impédance et voltammétrie cyclique avec modélisation pour obtenir les caractéristique suivant : linéarité, limite de détection, sensibilité.

---

---

# **CHAPITRE I**

# **GENERALITES SUR**

# **LES CAPTEURS**

---

# Chapitre 01

## GENERALITE SUR LES CAPTEURS

---

### 1.1. Introduction

Dans de nombreux domaines (industrie, recherche scientifique, services, loisirs ...), on a besoin de contrôler de nombreux paramètres physiques (température, force, position, vitesse, luminosité, ...).

Le capteur est l'élément indispensable à la mesure de ces grandeurs physiques.

### 1.2. Les capteurs

#### 1.2.1. Définition

Un capteur est un organe de prélèvement d'information qui élabore à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (très souvent électrique) « **figure 1.1** ». Cette grandeur représentative de la grandeur prélevée est utilisable à des fins de mesure ou de commande.

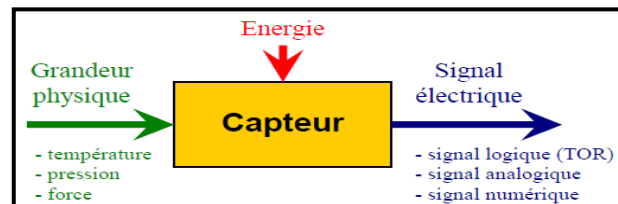


Figure 2.3. Définition d'un capteur

#### 1.2.2. Les caractéristiques d'un capteur

- ❖ Etendue de mesure : Valeurs extrêmes pouvant être mesurée par le capteur.
- ❖ Résolution : Plus petite variation de grandeur mesurable par le capteur.
- ❖ Sensibilité : Variation du signal de sortie par rapport à la variation du signal d'entrée
- ❖ Précision : Aptitude du capteur à donner une mesure proche de la valeur vraie.
- ❖ Rapidité : Temps de réaction du capteur. La rapidité est liée à la bande passante [1].

- ❖ **Linéarité** : C'est la zone dans laquelle la sensibilité du capteur est indépendante de la valeur mesurande. Cette zone peut être définie à partir de la définition d'une droite obtenue comme approchant au mieux la caractéristique réelle du capteur [2].
- ❖ **La stabilité** : Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps, c'est-à-dire la constante de réponse (sensibilité) au cours du temps. Une utilisation à long terme d'un capteur peut donc être limitée par son vieillissement [3].
- ❖ **Le temps de réponse** : Le temps de réponse sert à quantifier la rapidité de réponse du capteur. C'est-à-dire à apprécier son aptitude à répondre rapidement à une concentration de gaz donnée. Il est défini comme le temps que met la valeur de sortie du capteur à atteindre 90% de l'amplitude totale de la réponse. Il dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques prenant place lors de l'interaction du gaz avec la couche sensible, mais aussi du mode de transduction.
- ❖ **La réversibilité** : La réversibilité exprime la capacité de la couche sensible, après exposition à l'espèce à détecter, à se régénérer, c'est-à-dire à revenir à son état initial. Le temps nécessaire pour parvenir à cette réversibilité est un paramètre important pour une application capteur [3].

### ***1.2.2.1. Etendue de mesure et courbe d'étalonnage***

Etalonner un capteur consiste à déterminer la relation entre les valeurs du mesurande et la grandeur électrique de sortie en fonction des paramètres additionnels. Les paramètres additionnels permettent la mise en œuvre du mesurage, il s'agit des grandeurs d'influence et des composants de la chaîne de mesure. Cet étalonnage est soit graphique ou algébrique. Dans le cas graphique, il conduit à l'obtention d'une courbe d'étalonnage.

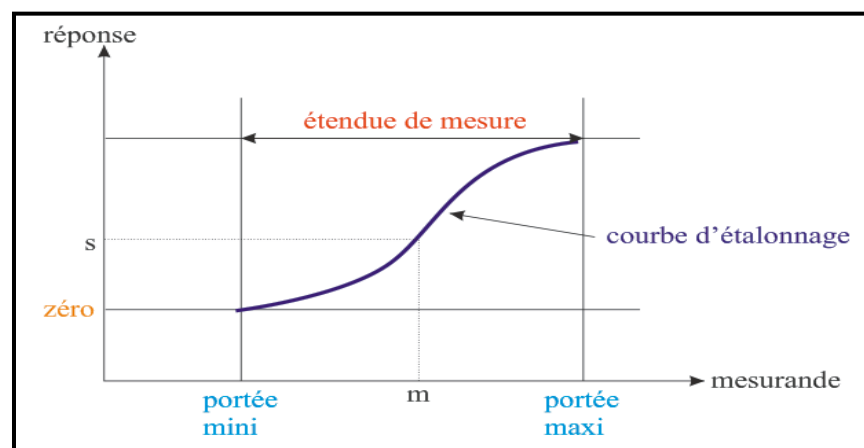
Dans de nombreux cas, il n'est pas possible de déterminer l'influence des paramètres additionnels. Le capteur est considéré comme insensible aux grandeurs d'influence. Ce type d'étalonnage est désigné comme étalonnage simple. Un étalonnage simple direct ou absolu consiste à soumettre le capteur à une grandeur parfaitement déterminée nommée étalon.

Cet étalon peut être :

- ✓ primaire lorsqu'il est désigné ou largement reconnu comme présentant les plus hautes qualités métrologiques et dont la valeur est établie sans se référer à d'autres étalons de la même grandeur.

- ✓ de référence s'il est disponible en un lieu donné ou dans une organisation donnée, dont dérivent les mesurages qui y sont faits.
- ✓ de transfert s'il est utilisé comme intermédiaire pour comparer entre eux des étalons.
- ✓ de travail s'il est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des appareils de mesure.
- ✓ Le cas le plus courant est le cas où l'étalon est un étalon de travail, sa précision est déterminée pour être de l'ordre de 100 fois celle cherchée pour le capteur.

Il est aussi possible d'effectuer un étalonnage de manière indirect c'est-à-dire par comparaison ; Dans ce cas, deux capteurs sont placés dans les mêmes conditions, un des capteurs est choisi comme capteur de référence. Ainsi dans l'exemple suivant, un même générateur de vibration excite deux capteurs : un capteur de référence et le capteur à étalonner. Le capteur de référence doit avoir été au préalable étalonné de manière directe [4].



**Figure 2.4.** courbe d'étalonnage

### 1.2.2. 2. Sensibilité du capteur

Conception d'un capteur :  $S$  doit dépendre le moins possible de :  $\Delta S = S * \Delta m$

- $S$  Sensibilité du capteur
- La valeur de  $m$  (linéarité)
- la fréquence de variation (bande passante)
- du temps (vieillessement)
- d'actions extérieures (grandeurs d'influence) [5].

### 1.2.3. NATURE DES CAPTEURS

Suivant la nature du signal exploitable les capteurs se classent en trois catégories :

#### ☞ CAPTEURS ANALOGIQUES

Le signal délivré est la traduction exacte de la loi de variation de la grandeur physique mesurée.

#### ☞ CAPTEURS LOGIQUES

Le signal ne présente que deux niveaux, ou deux états, qui s'affichent par rapport au franchissement de deux valeurs; ces capteurs du type tout ou rien sont également désignés par détecteurs.

#### ☞ CAPTEURS NUMERIQUES

Le signal est codé au sein même du capteur par une électronique associée; ces capteurs sont également désignés par codeurs et compteurs[6].

### 1.2.4. Modèle d'un capteur

Du point de vue électrique, deux types de capteur existent :

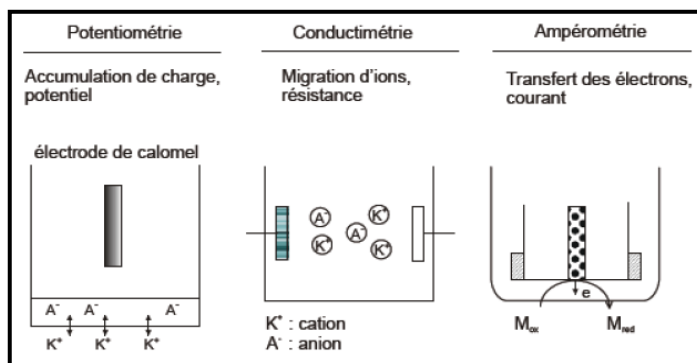
- Le capteur passif: Il s'agit de capteur dont la grandeur de sortie est une variation résistance ou une impédance. Il constitue des éléments passifs d'un circuit électrique. Ce circuit a pour rôle de leur apporter une énergie pour convertir la variation d'impédance en une variation de tension ou de courant. Le modèle électrique équivalent est celui d'un dipôle dont l'impédance équivalente varie en fonction du mesurande. Le circuit porte le nom de conditionneur.
- les capteurs actifs : fournissent en sortie une tension ou un courant. Il prélève une partie de l'énergie utilisée par la grandeur physique à mesurer pour la transformée en énergie électrique. Le modèle électrique de ce type de capteur que l'on nomme aussi transducteur est un générateur équivalent soit de Thévenin pour les tensions, soit de Norton pour les courants [4].

## 1.3. Capteurs électrochimiques

### 1.3.1. Principe

Les équilibres électrochimiques réalisés à des interfaces électrode électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution. Ces capteurs comprennent une électrode sélective d'une espèce et une électrode de référence de

potentiel mesurée aux bornes du capteur, proportionnelle à l'activité de l'espace concernée, suit une relation analogue, dans sa forme, à celle de Nernst [7]. Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction: Potentiométriques, conductimétrique ou ampérométrique comme illustre dans la figure 1.3.



**Figure 1.3.**Détection électrochimique.

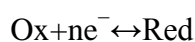
Le capteur potentiométriques et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétrique. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétrique commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [8].

### 1.3.2. Capteurs potentiométriques

Le potentiel du capteur ou électrode est mesuré par rapport à un potentiel de référence. Ce dernier est obtenu par une électrode de référence. Cette condition de courant nul est d'autant mieux respectée que la résistance aux bornes de laquelle sont branchées les électrodes est plus grande. En pratique, les voltmètres aux entrées desquels sont reliées les électrodes ont des impédances d'entrée très grandes.

#### 1.3.2.1. Électrodes redox

Ces électrodes sont constituées de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec tous les couples rédox contenus dans la solution. L'électrode, supposée inattaquable dans les conditions de la mesure (platine, or, etc.), plongée dans une solution contenant un réducteur et un oxydant du même couple électrochimique tel que :



Adopte, dans le cas d'un système réversible et à courant nul, un potentiel d'équilibre qui résulte des courants d'échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur par l'intermédiaire du conducteur électronique. L'expression de ce potentiel d'équilibre  $E$  est donnée par la relation de Nernst

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1.1)$$

Avec

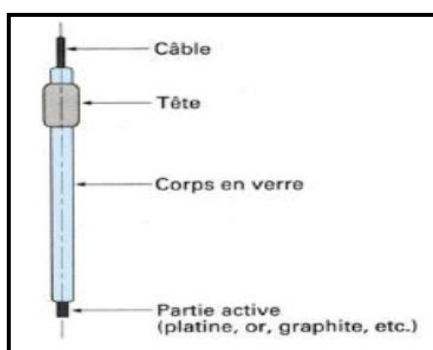
$E_0(V)$  : potentiel normal du couple Ox/Red.

$R$  : (8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) constante molaire des gaz.

$T$  : (K) température absolue.

$F$  : (9.648 456 \*10<sup>4</sup> C. mol<sup>-1</sup>) constante de Faraday.

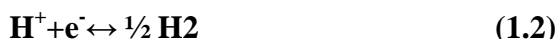
$a_{ox}$  et  $a_{red}$  sont les activités de l'oxydant et du réducteur. Cette expression est vérifiée si la concentration de l'oxydant (et/ ou du réducteur) est supérieure à 10<sup>-5</sup>M ; au-dessous de cette concentration le potentiel d'équilibre est perturbé par l'électrolyse d'impuretés (dont l'oxygène résiduel). Un schéma de ce capteur redox est présenté sur la **figure 1.4**. Il est à remarquer que ce capteur redox ne comporte pas de caractère de reconnaissance ionique.



**Figure 1.4.** Schéma d'un capteur redox.

### 1.3.2.2. *Électrodes de référence*

Bien qu'elles ne constituent pas à elles seules un capteur, elles sont utilisées à chaque fois que l'on mesure ou que l'on impose un potentiel en solution. Ce sont des électrodes redox correspondant à un système redox réversible et rapide, dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition ionique de la solution dans laquelle elles sont plongées. Par convention, dans l'eau, l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode normale à hydrogène prise comme origine. Celle-ci est constituée d'une électrode inattaquable (platine, palladium, etc.) en équilibre thermodynamique avec le système électrochimique :



La mise en œuvre d'une telle électrode présentant quelques difficultés, d'autres électrodes dites de référence sont utilisées couramment. L'électrode au calomel est l'électrode de référence de potentiel la plus couramment utilisée. Elle est constituée du mélange intime mercure-chlorure mercurieux (calomel) baigné par une solution de concentration connue et constante (saturée). Le système électrochimique réversible est :



Auquel correspond la relation de Nernst :

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{2F} \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (1.4)$$

Avec  $E_0$  potentiel normal du couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  et  $a_{\text{Cl}^-}$ , activité de l'ion  $\text{Cl}^-$ .

L'électrode de référence à l'argent-chlorure d'argent est constituée par un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plongeant dans une solution d'ions chlorures. Le système électrochimique réversible correspondant est le suivant :



Auquel correspond la loi de Nernst :

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{2F} \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (1.6)$$

Avec  $E_0$  potentiel normal du couple  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ . Cette électrode est facile à miniaturiser, son potentiel est de 199 mV à 25 °C, par rapport à une électrode normale à hydrogène, lorsque le fil d'argent chloruré est plongé dans une solution de chlorure de potassium saturé.

### 1.3.2.3. *Électrodes spécifiques*

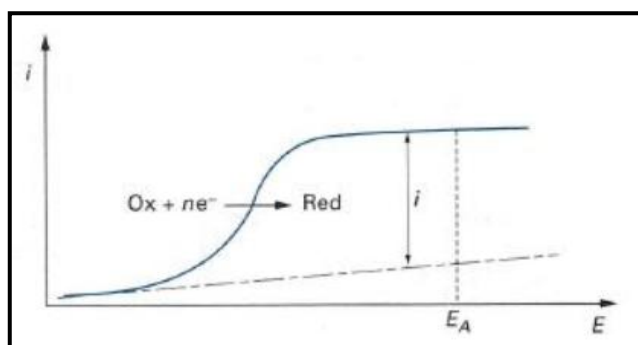
Les électrodes spécifiques existantes mettent en jeu des équilibres électrochimiques aux interfaces entre des électrolytes liquides et des membranes constituées de matériaux conducteurs ioniques (électrolytes solides, polymères conducteurs ioniques, membranes liquides). La nature de l'ion échangé est déterminée par la composition du matériau constituant la membrane. Comme seuls les transferts d'ions sont possibles à ces interfaces, l'interférence d'équilibres redox (en particulier de l'oxygène dissous) est exclue. Dans l'électrode spécifique, la membrane ionique est en équilibre avec des solutions électrolytiques de compositions différentes dont l'une est inconnue (solution 1) et l'autre connue (solution 2). Les différents types de membranes pour les électrodes spécifiques sont les suivants :

- membranes cristallines (monocristallines ou polycristallines) ;
- membranes non cristallines :
  - à matrice rigide : membranes de verre,
  - à porteur mobile : membranes échangeuses d'ions, liquides ou solides à l'exclusion des membranes de verre.

### 1.3.3. Capteurs ampérométriques

#### 1.3.3.1. PRINCIPE

L'allure d'une courbe intensité-potentiel de réduction d'une espèce réductible dissoute, obtenue en appliquant une surtension entre une électrode indicatrice (conducteur électronique) et une électrode de référence est représentée sur (la figure 1.5.). Pour une surtension suffisamment importante ( $\gg EA$ ), on atteint un palier limite de diffusion pour lequel l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'espèce réductible. Les techniques d'ampèremètre, de voltammétrie et de polarographie sont basées sur la mesure de courants limites de diffusion d'espèces électroactives.



**Figure 1.5.** Exemple de courbe intensité-potentiel de réduction d'une espèce réductible dissoute, obtenue en appliquant une surtension entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.

Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse d'une espèce électroactive entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, en fixant une surtension  $E_A$  correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce. On détermine l'Électrode hauteur du palier de diffusion, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce réduite ou oxydée à l'électrode indicatrice. Un étalonnage préalable en un point est effectué, dans les mêmes conditions.

Les valeurs de courant mesurées sont extrêmement variables : elles dépendent notamment de la quantité d'espèces électroactives, de la surface de l'électrode indicatrice. Elles sont généralement comprises entre quelques picoampères et quelques dizaines de milliampères.

### 1.3.4. Types des capteurs

Ces capteurs permettent de mesurer des espèces oxydables ou réductibles en solution, la sélectivité n'est liée qu'à la valeur de EA. Les principales électrodes indicatrices utilisées sont : l'électrode à goutte de mercure, les électrodes métalliques inattaquables (platine, or...), les électrodes en carbone vitreux ou en graphite. L'électrode à goutte de mercure est constituée d'un capillaire relié à un réservoir de mercure. La structure des électrodes de platine, or, carbone vitreux est généralement semblable à celle des électrodes redox. Certains capteurs ampérométriques permettent de détecter la teneur en oxygène dans un liquide ou dans un gaz. Les électrodes enzymatiques sont également basées sur la détection ampérométrique.

### 1.3.5. Capteurs conductimétrique

#### 1.3.5.1. Principe

La conductance électrique  $G$  d'un corps, inverse de sa résistance, est proportionnelle à la surface  $S$  de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur  $l$  :

$$G = \frac{\alpha S}{l} \quad (1.7)$$

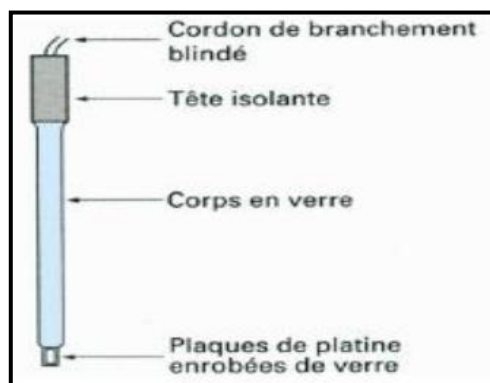
Avec  $G$  conductance (S),  $\gamma$  conductance spécifique ou conductivité caractéristique du corps ; elle est exprimée en siemens par centimètre lorsque la surface est donnée en  $\text{cm}^2$  et la longueur en cm. La mesure de la conductance d'une solution électrolytique s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comportant deux électrodes dont la surface  $S$  et la distance sont déterminées par étalonnage dans une solution de conductivité connue. En première approximation, pour des solutions de concentration faible, la conductivité est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte. Ces capteurs conductimétrique détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions puisqu'ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque.

La mesure de conductance ne peut être effectuée en courant continu, car il se produirait alors une polarisation des électrodes et une électrolyse entraînant une variation de résistance. Il est donc

indispensable de réaliser la mesure en courant alternatif de fréquence suffisamment élevée pour éliminer ces effets perturbateurs. Pour les solutions faiblement conductrices, dont la conductivité est inférieure à quelques microsiemens, on emploie de préférence des fréquences de mesure faibles : 50 Hz par exemple. Pour les solutions fortement conductrices, dont la conductivité est supérieure à quelques millisiemens, des fréquences plus élevées sont employées : 10 kHz. Pour les solutions de conductivité moyenne, on utilise des fréquences comprises entre  $10^2$  et  $10^3$  Hz. La conductivité d'un électrolyte dépend de sa température ; lorsqu'on désire comparer, par mesure directe, les valeurs de conductivité de différentes solutions, en vue de déterminer leurs concentrations, il faut effectuer toutes les mesures à la même température.

### 1.3.5.2. Différents types des capteurs

Les cellules de conductimètre de laboratoire sont constituées d'un corps en verre portant deux plaques ou deux anneaux de platine platiné **figure 1.6**. L'emploi de platine « Platiné » (c'est-à-dire de platine lisse sur lequel a été effectué par électrolyse un dépôt de dendrites de platine formant une surface développée poreuse) a pour but d'éviter les phénomènes de polarisation électrolytique qui se produiraient sur une surface régulière. On les utilise en laboratoire pour le suivi de réactions chimiques (neutralisations, précipitations...).



**Figure 1.6.** Cellule de conductimètre de laboratoire

Les cellules de conductimètre industrielles sont de formes et de dimensions variées : cellules à électrodes annulaires concentriques, à électrodes colinéaires, à électrodes planes parallèles. Elles sont généralement en acier inoxydable ou en carbone. Dans les milieux très agressifs, on est amené à utiliser des cellules ayant des électrodes en or, platine ou palladium. Selon le type d'utilisation, on emploie des cellules à circulation, des cellules vissables sur canalisation, des cellules plongeantes pour mesures sur cuves[9].

## 1.4. Les biocapteurs

### 1.4.1. Principe de fonctionnement des biocapteurs

Un biocapteur est issu de l'association d'un élément biologique (enzyme, anticorps, antigène, fragment d'ADN, d'ARN, microorganisme) possédant une fonction de reconnaissance spécifique et un élément transducteur (électrode, microbalance à quartz, fibre optique) qui assure le transfert de l'événement biologique « reconnaissance de l'analyte » et la transforme en un signal exploitable (électrique ou lumineux).

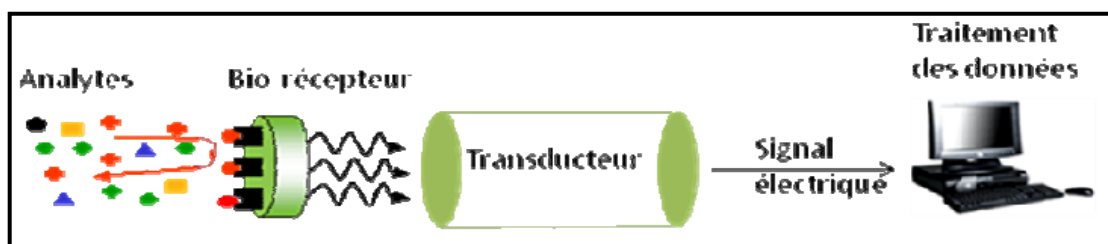
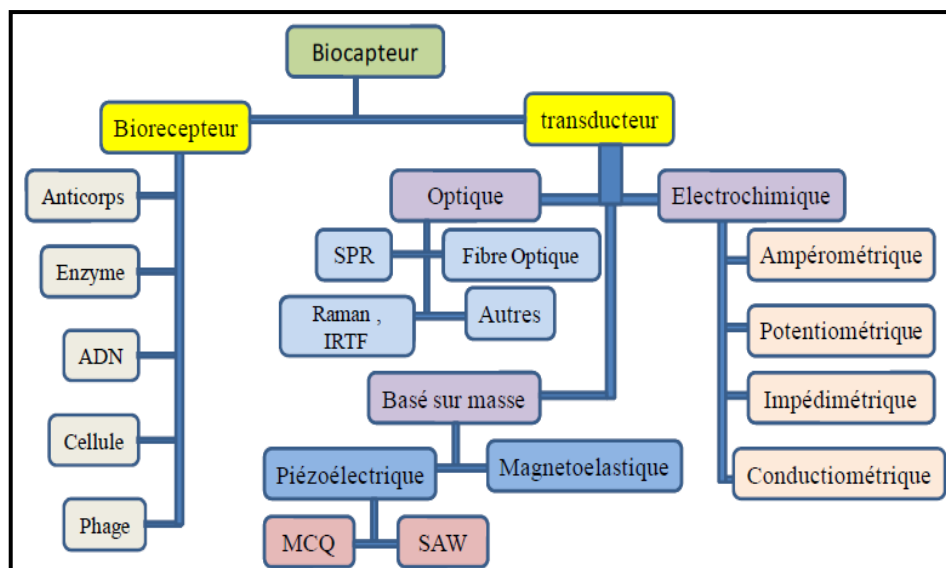


Figure 1.7. Schéma général d'un biocapteur

La qualité du biorécepteur conditionne l'efficacité du dispositif en termes de sélectivité, sensibilité, répétabilité et reproductibilité. La couche bioreceptrice doit répondre à certains critères : une bonne conservation de l'immunoréactivité, une quantité importante de molécules immobilisées avec un faible taux de dénaturation et une bonne stabilité vis-à-vis des variations de pH, de force ionique [10]. Trois grands types de biomolécules sont généralement utilisés comme éléments de reconnaissance. On distingue : les enzymes, les immunoespèces (anticorps, antigènes), et les acides nucléiques. Dans le cas des biocapteurs enzymatiques, la mesure de l'analyte se fait par détection d'un produit de la réaction chimique provoquée par l'enzyme immobilisée, ou par détection d'une conséquence physique de cette réaction. Les biocapteurs basés sur des immuno espèces (immunocapteurs) détectent l'analyte par l'intermédiaire des modifications physiques de la couche sensible, modifications induites par la formation des complexes immuns (effets de géométrie, de masse, modification de propriétés électriques). Les biocapteurs qui utilisent les fragments d'ADN exploitent l'appariement de deux monobrans d'oligonucléotides complémentaires. Avec un micro réseau d'ADN, il est possible d'identifier la séquence d'un gène et de détecter des mutations génétiques.

### 1.4.2. Types de bio récepteurs et de transducteurs

Il existe un grand nombre de biorécepteurs et de transducteurs dans la littérature. Le choix est fait en fonction de l'application finale du biocapteur et des contraintes du problème. (La figure 1.8.) Suivante représente les différents types de bio récepteurs et de transducteurs.



**Figure 1.8.**Familles de biorécepteurs et de transducteurs

L'anticorps est choisi comme bio récepteur, dans ce travail ;le but de détecter un agent Pathogène et comme mode de transduction, nous avons choisi la diffusion Raman parce qu'elle est non destructive, non invasive et permet d'analyser de très faibles quantités d'échantillons. La transduction piézoélectrique double la signature Raman par sa très haute sensibilité (mesure des masses de l'ordre du nano gramme) [11].

### 1.4.3. La nanotechnologie et les biocapteurs

Le développement récent de la nanotechnologie a ouvert des nouvelles frontières fondamentales appliquées à la science des matériaux et à la technologie. En effet, à l'échelle nanométrique, les propriétés des électrons à l'intérieur du matériau ainsi que les interactions atomiques sont influencées par la taille du matériau. Par conséquent, le changement de la taille amène au changement des propriétés spécifiques (magnétique, optique, électronique...) sans changement de la composition. En raison du rapport élevé surface-volume lié à l'échelle nanométrique dans les matériaux, une amélioration énorme au niveau des propriétés chimiques est également réalisable par une réduction de taille. Alors, en créant des nanostructures, il est possible de contrôler les propriétés

fondamentales des matériaux à travers l'effet de la surface et de la taille. Ceci va permettre de développer de nouveaux matériaux et dispositifs avancés, adaptés aux besoins récents de la microélectronique, pour de nombreuses applications dans plusieurs domaines.

Dans le domaine des biocapteurs, de nouveaux matériaux apparaissent, tel que les polymères conducteurs, les nanoparticules, les nanotubes de carbone..., comme outils très prometteurs pour l'amélioration des performances des biocapteurs [12].

## **1.5. Les capteurs chimique**

### **1.5.1. Définition**

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. Un capteur chimique n'est pas un système autonome mais représente une composante essentielle dans un analyseur. D'autres parties comme le transport de l'échantillon analysé au capteur, le conditionnement de l'échantillon, du capteur, le traitement du signal issu du capteur, peuvent compléter suivant les applications le capteur chimique dans un analyseur. Un capteur chimique en lui-même est composé de deux parties essentielles : La première concerne la réception. 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. Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optique, électrochimique, électrique, massique, thermoélectrique [13].

### **1.5.2. Les différents types des capteurs chimiques**

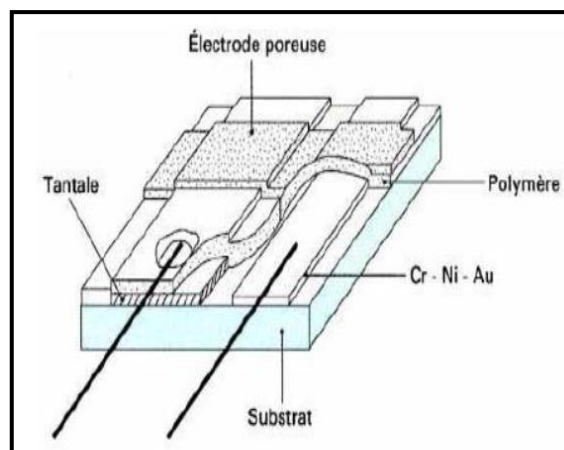
#### ***1.5.2.1. Dispositifs conductimétrique à semi conducteurs moléculaires***

Dans le domaine des capteurs chimiques, les transducteurs conductimétrique préparé à partir de semi-conducteurs moléculaires sont principalement des résistors, mais également des jonctions et

des transistors à effet champs, dispositifs classiques de l'électronique. Plus récemment, une nouvelle structure à été proposée qui combine dans une hétérojonction isolant dopé et semi-conducteur intrinsèque, appelé MSDI pour (Moléculaire Semiconductor-Doped Insulator Heterojunction) [14].

### 1.5.2.2. Capteurs capacitifs

L'absorption d'une substance chimique dans un matériau modifie ses propriétés diélectriques. Ce mécanisme a conduit à la réalisation des capteurs chimiques capacitifs dans les années 80, où la capacité du capteur change au contact des espèces à détecter. Ce type de capteurs est largement utilisé pour la mesure de l'humidité relative. (La figure1.9.) montre la composition d'un capteur capacitif pour la mesure de l'humidité.



**Figure1.9.**Hygromètre capacitif à diélectrique polymère

Dans son principe, un hygromètre capacitif est constitué par une lame de polymère hygroscopique sur laquelle sont déposées deux électrodes métalliques poreuses, l'ensemble constituant un condensateur. Lorsque le polymère adsorbe les molécules d'eau, son volume augmente et la distance entre les électrodes s'accroît, ce qui se traduit par une variation de capacité du condensateur [15].

$$C = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_r)(S)}{e} \quad (1.8)$$

Avec :

$\epsilon_0$  : La permittivité du vide (=8.852pF/m)

$\epsilon_r$  : La permittivité du matériau

$S$  : La surface des électrodes

$e$  : Est l'épaisseur du polymère

## 1.6. Généralités sur le Cobalt

### 1.6.1. Origine de Cobalt

Le cobalt est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique externe de  $3d^7 4s^2$ . Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence, le fer et le nickel la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3. Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : l'eau, la terre et les roches. Il présente certains bienfaits pour l'homme, cependant, à des concentrations trop importantes il peut être nocif. Lorsque le cobalt (III) est engagé dans un complexe, il acquiert une stabilité remarquable, La majorité de ses complexes sont diamagnétiques. Il peut aussi être utilisé comme un agent de séchage ou un catalyseur dans la polymérisation de glycérides insaturées. Il présente une affinité pour les atomes d'azotes et les atomes d'oxygène donneurs d'électrons. Il montre aussi une aptitude remarquable à donner des complexes mixtes octaédriques.

Le cobalt est biologiquement essentiel, il est identifié comme un constituant de nombreuses enzymes. Par ailleurs le cobalt (III) constitue l'atome central de la vitamine B12 [16].

### 1.6.2. Utilisations industrielles et médicales

Compte tenu de leur activité spécifique élevée, les sources de  $^{60}\text{Co}$  sont utilisées dans les domaines médical (radiothérapie) et industriel (gammagraphie, jauges de niveau, stérilisation de matériel, ionisation d'aliments) et en recherche (métrologie et irradiation). Les sources scellées de  $^{60}\text{Co}$  se présentent généralement sous la forme de capsules métalliques cylindriques à simple ou double enveloppe contenant la matière radioactive. Dans le cas d'un irradiateur industriel, il s'agit d'un empilement de sources élémentaires. Les activités de ces sources s'échelonnent entre 109 Bq et 1015 Bq. Fabrication d'implants chirurgicaux permanents et de toutes pièces placées dans le corps humain [17].

### 1.6.3. Effets sur la santé du cobalt

Etant donné que le cobalt est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt. Des contacts de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peut aussi augmenter l'exposition.

Le cobalt n'est pas souvent directement disponible dans l'environnement, mais lorsque les particules de cobalt ne sont pas liées au sol ou à des sédiments, la consommation par les plantes et les animaux

est plus élevée. Ainsi, il peut y avoir une accumulation importante de cobalt dans les plantes et les animaux.

Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12, qui est essentielle. Le cobalt est utilisé pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production de globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. Lorsqu'on respire des concentrations trop importantes de cobalt dans l'air, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie. Ce type de problème se produit essentiellement chez les personnes travaillant avec du cobalt.

Quand les plantes poussent sur un sol contaminé, elles accumulent de très petites particules de cobalt, surtout dans les parties de la plantes que nous consommons comme les fruits et les graines. Les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir des quantités importantes de cobalt. Par conséquent, la consommation de plantes ayant poussé sur ce sol par l'homme peut avoir quelques effets. Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont:

- ✓ Vomissements et nausées.
- ✓ Problème de vision.
- ✓ Problème de cœur.
- ✓ Détérioration de la thyroïde.

Les effets sur la santé peuvent aussi être provoqués par les radiations des isotopes radioactifs du cobalt. Cela peut entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur. Ces patients souffrent aussi de chute de cheveux, de diarrhées et de vomissements [18].

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

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement: dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter de cobalt dans les eaux de surface.

L'homme rejette de faible quantité de cobalt dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon et de l'exploitation minière de minerais contenant du cobalt et, lors de la production et l'utilisation de produits chimiques à base de cobalt. Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présent naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales

nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Étant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement courts, ils ne sont donc pas particulièrement dangereux.

Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau où la plupart du cobalt finit. Les plantes qui poussent sur des sols contenant très peu de cobalt peuvent avoir une déficience en Cobalt. Quand des animaux vivent sur ces terres, ils souffrent de manque de cobalt qui leur est essentiel. D'autre part, les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir de grandes quantités de cobalt et, la consommation des plantes par les animaux peut avoir des effets sur leur santé. Le cobalt s'accumule dans les plantes et dans le corps des animaux qui les mangent mais, les fruits, légumes, poissons et autres animaux que nous mangeons, ne contiennent généralement pas de quantités importantes de cobalt [18].

### **1.7. Conclusion**

Cette étude bibliographique montre la très large gamme de recherches effectuées sur le développement des capteurs chimique, électrochimiques et les biocapteurs.ils sont très utilisés dans le domaine de la chimie analytique et d'industrie .les capteurs électrochimiques font actuellement l'objet de nombreuses recherches et développements dans le domaine de la biologie et de la médecine. Nous présenterons les caractéristiques Statistiques des différents types des capteurs et un rappel de quelques notions théoriques.

**CHAPITRE II**  
**LES TECHNIQUES**  
**ELECTROCHIMIQUES**

---

## Chapitre 02

# LES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

---

### 2.1. Introduction

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. Soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, par la spectroscopie d'impédance électrochimique, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance ...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film,...). Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : méthodes stationnaires et méthodes non stationnaires dites transitoires [19].

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

#### 2.2.1. Généralités et Principes sur l'impédance électrochimique

Une impédance est une grandeur définie pour un système (ou circuit électrique) linéaire ; l'impédance électrochimique est alors constituée à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale. Le signal perturbateur doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. La réponse à ce potentiel est un signal de courant alternatif qui sera analysé en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...).

L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire. D'où il découle deux types de tracé : le diagramme de NYQUIST et le diagramme de BODE. Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destiné à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance [20].

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

équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution, associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées (l'interface et le métal) par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge (phénomène électrochimique rapide) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction. Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent qui se manifestent a basse fréquence (corrosion, diffusion, adsorption et désorption de molécules au niveau de l'interface).

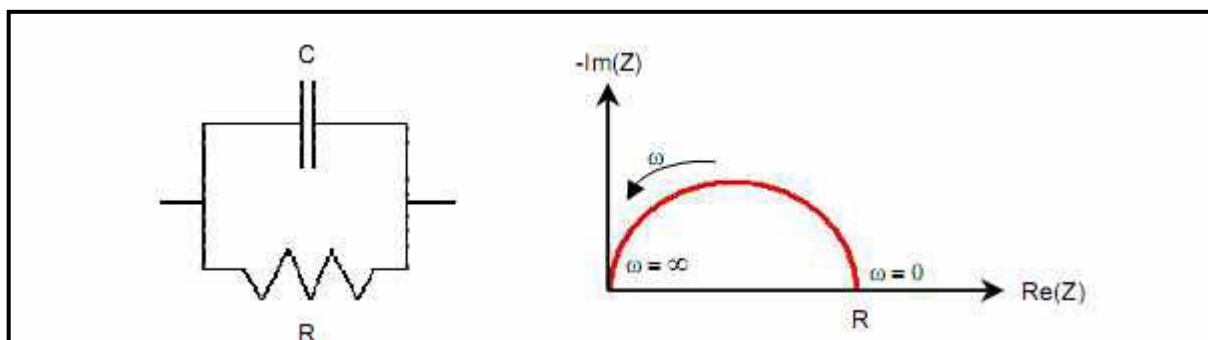


Figure 2.1. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist

### 2.2.2. Théorie

Afin de définir la notion d'impédance ; il est nécessaire de rappeler en premier lieu ce qu'est une résistance électrique. Il s'agit de l'aptitude d'un élément de circuit électrique à résister au flux du courant. La loi d'Ohms définit la résistance R comme étant le ratio entre la tension U à ses bornes et le courant I la traversant :

$$R = U/I \quad (2.2)$$

L'utilisation de la loi d'Ohm est cependant limitée à un conducteur parfait. Celui-ci se définit par le fait que si on lui impose une tension U ou un courant I, alors la réponse, respectivement le courant I ou la tension U, s'établit instantanément.

La notion d'impédance est une généralisation de la résistance pour des matériaux qui ne sont pas des conducteurs parfait.

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

L'impédance d'un dipôle linéaire passif de bornes A et B est défini en régime sinusoïdal de courant et de tension par le quotient du nombre complexe image  $U$ , représentant la tension entre les bornes, par le nombre complexe image  $I$ , représentant le courant électrique à travers le dipôle.

$$Z = \frac{U}{I} \quad \text{En ohms } (\Omega) \quad (2.3)$$

Avec :

- U en Volte.
- I en ampère.

En toute rigueur, il convient de faire la différence entre impédance et résistance : la résistance est une grandeur réelle, alors que l'impédance fait appel aux nombres complexes, comportant une composante imaginaire [21].

Un nombre complexe est un ensemble de deux nombres réels  $a$  et  $b$  on écrit :

$$Z = a + i b \text{ (ou } Z = a + j b) \quad (2.4)$$

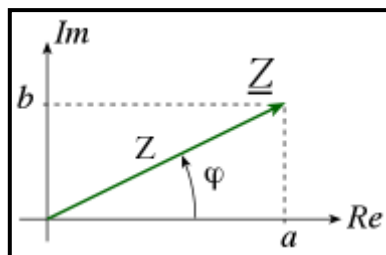
$i$  est la partie imaginaire avec  $i^2 = -1$  ou  $i = \sqrt{-1}$

Le symbole habituellement utilisé en mathématique pour représenter un imaginaire pur est la lettre  $i$ .

Les nombres complexes, notés habituellement  $z$ , peuvent ainsi être présentés de forme cartésienne d'une manière :

- algébrique :  $z = x + iy$
- ou vectorielle :  $z = (x, y)$

Le réel  $a$  est appelé partie réelle de  $z$  et se note  $\text{Re}(z)$ , le réel  $b$  est sa partie imaginaire et se note  $\text{Im}(z)$  « Figure 2.2. ».



**Figure 2.2.** Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions

### 2.2.3. Principe de base

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

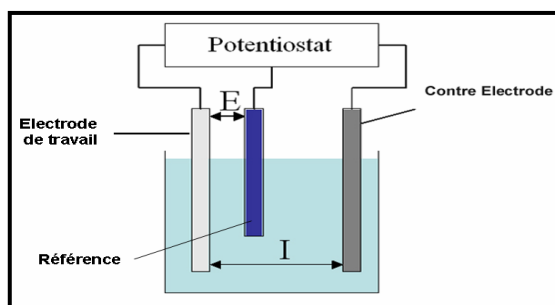
Le montage utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance comprend les trois électrodes suivantes « **Figure 2.3.** »:

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

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

Le Potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et de mesurer le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le générateur de réponse en fréquence permet d'obtenir la forme sinusoïdale du signal de perturbation. Le traitement du signal de réponse par l'analyseur en fréquence permet d'obtenir les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance électrochimique du système.



**Figure 2.3.** Schéma de principe d'un montage à trois électrodes .

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (**figure 2.4.**)

**X (t) → système électrochimique → y(t)**

**Figure 2.4.** Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme

$x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \Phi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\Phi$ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

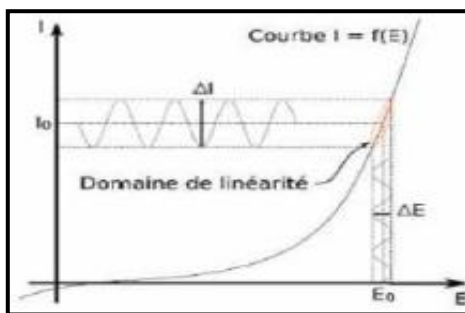
$$z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (2.5)$$

où, en mode potentiostatique,  $E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$  (Figure 2.5.). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{i\phi(\omega)} \quad \text{Ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_i(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1},$$

$|Z|$  étant le module de l'impédance,  $\phi$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_i$  la partie imaginaire.



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

Avec:

$\omega = 2\pi f$ : La pulsation en rad/sec

$f$ : La fréquence de perturbation en Hz

$\phi$  : L'angle de déphasage, entre la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance.

$|Z|$ : est le module de l'impédance,

$j$ : Facteur de la partie imaginaire avec  $j^2 = -1$

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire.

$$\bar{Z} = R + j(X_L - X_C) \quad (2.6)$$

Ou ;

$Z_{re}=R$  ; est la partie réelle de l'impédance

$Z_{im}=(X_L-X_C)$  : est la partie imaginaire de l'impédance.

$X_L:=\omega L$  : est la réactance inductive dans le cas où le circuit contient une inductance L.

$X_C = -1/\omega C$  : est la réactance capacitive dans le cas où le circuit contient une capacité C

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique.

#### 2.2.4. Résistance de la solution:

Lors du contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique [22].

La conséquence est la création d'une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte  $R_e$ , l'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad (2.7)$$

#### 2.2.5. La capacité de double couche:

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique.

La réponse de cette double couche génère d'un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. L'impédance d'un condensateur de capacité  $C$  est donnée par la relation [22]:

$$Z_C(\omega) = -j \frac{1}{\omega C} \quad (2.8)$$

Ou :

$C$  : est la capacité de double couche

$\omega$  : la pulsation en [radian/s] et avec ( $\omega = 2\pi f$ ) ou  $f$  est la fréquence du signal en Hertz)

### 2.2.6. Résistance de transfert de charges : $R_{tc}$

La résistance de transfert de charges est due à un processus faradique, qui est défini par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode de travail/solution. Ce transfert électronique provoque une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode.

Dans ce cas la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique par rapport au potentiel ( $E$ ) [23].

### 2.2.7. Représentation graphique de l'impédance:

Il existe deux modes de représentation de diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique:

1. La représentation de Nyquist (**figure2.6.**) consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle d'impédance pour les différentes fréquences.
2. La représentation de Bode (**figure2.7.**) comprend deux graphiques où sont portés le module et le déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [24].

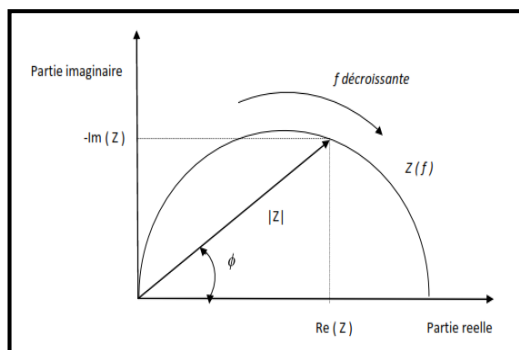


Figure 2.6. Diagramme de Nyquist

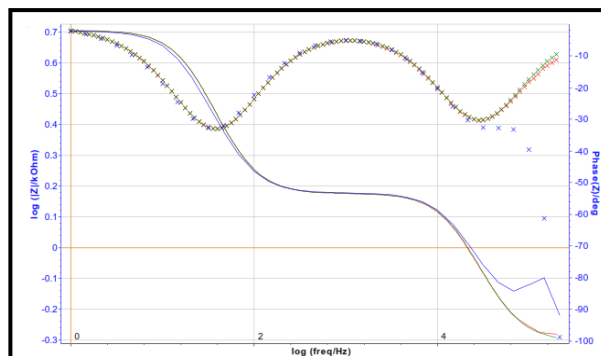


Figure 2.7. Diagramme de Bode

### 2.2.7.1. Calcul de l'impédance faradique

Pour calculer l'impédance électrochimique on doit connaître la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

### 2.2.7.2. Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [20].

## 2.3. La voltamétrie cyclique

### 2.3.1. Généralité

La voltampérométrie ou la voltamétrie cyclique est une technique électrochimique stationnaire couramment employée, notamment dans l'étude de la dégradation des matériaux [25]. La technique consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel  $E$  sur le système étudié et à mesurer sa réponse  $I$  en courant. Donc elle est basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Pour obtenir un diagramme de voltammétrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, et on mesure le cycle qui suit la variation du courant électrique par

rapport à celle du potentiel [23]. La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi stationnaire. Le résultat obtenu est alors généralement représenté en traçant la courbe  $\log(I) = f(E)$ . Pour comparer différents systèmes, le courant est ramené à une densité de courant correspondante à une surface de  $1 \text{ cm}^2$ .

L'analyse de ces voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) [19]. En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme le montre la (figure 2.8.).

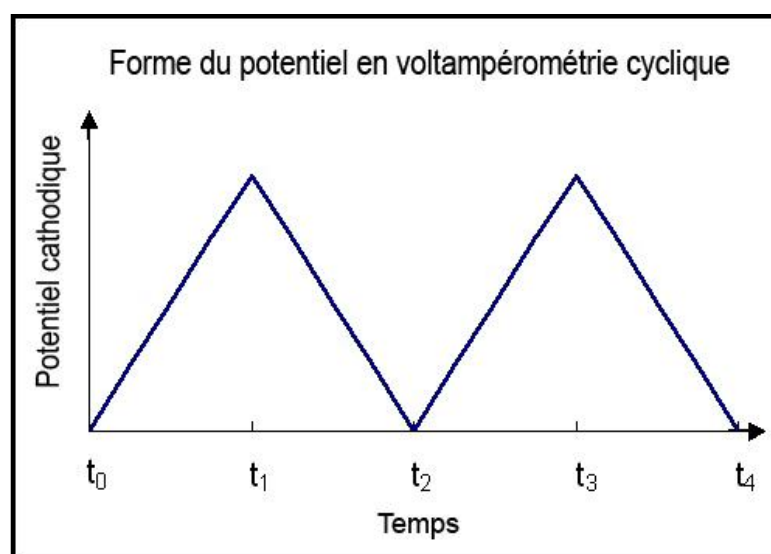


Figure 2.8. Variation du potentiel en fonction du temps

### 2.3.2. Principe

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations thermodynamiques et cinétique concernant le système étudié. On peut ainsi aisément distinguer des systèmes réversibles (ou Nernstien) ou irréversibles, ou différencier un contrôle par diffusion d'un contrôle par adsorption. Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert d'électron est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale  $P_1$  varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage. La morphologie du pic, ainsi que celle du pic éventuellement présent au balayage retour, renseignent sur le degré de réversibilité de la réaction.

Une réaction redox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale  $I_p$  varie linéairement avec la vitesse de

balayage [23]. La morphologie du pic dépend de la réversibilité de la réaction, et est aussi influencé par les interactions existant dans le film.

Il est fréquent en voltampérométrie cyclique d'effectuer plusieurs balayages consécutifs entre les deux bornes de potentiel, chaque cycle résultant en un voltampérogramme. Nous parlerons de courbe « stationnaire » pour désigner un voltampérogramme dont la morphologie n'évolue pas ou plus lorsque le balayage est poursuivi, La variation linéaire du potentiel est donnée par la vitesse de balayage  $v$  :

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (2.9)$$

Le courant mesuré en voltampérométrie cyclique peut être de nature capacitive et/ou faradique. On a:

$$I = \frac{dQ_f}{dt} + \frac{dQ_c}{dt} \quad (2.10)$$

Ou :

$I$  : Est le courant

$t$  : Le temps

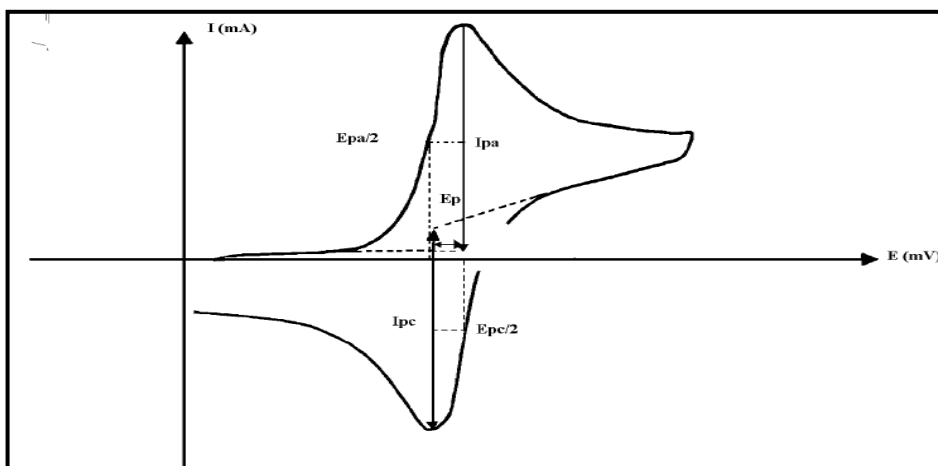
$Q_f$  : Représente la charge faradique

$Q_c$  : Représente la charge capacitive, étant donné que:  $Q_c = CE$

Donc on peut écrire :

$$I = \frac{dQ_f}{dt} + Cv \quad (2.11)$$

Le premier terme du membre de droite est le courant faradique, dont la forme analytique dépend du système étudié, et le second terme est le courant capacitif, dont nous voyons qu'il est proportionnel à la vitesse de balayage. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (Figure 2.9. ).



**Figure 2.9.** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques

### 2.3.3. Description de la technique

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

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

### 2.3.4. Les différents systèmes de la voltamétrie cyclique :

#### 2.3.4.1. SYSTEME RAPIDE

Dans le cas d'un système rapide Ox / Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes.

Ainsi, lors du balayage du potentiel pour le tracé du voltampérogramme, on observe d'abord une croissance du courant lorsque la réaction électrochimique commence à se produire (ceci correspond à l'accélération du processus par accroissement du surpotentiel), puis une décroissance lorsque le ralentissement dû au phénomène de diffusion devient prépondérant. illustre le système rapide.

### **2.3.4.2. SYSTEME LENTS**

Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer et si le système est vraiment lent, on peut prendre l'approximation de Tafel.

### **2.3.4.3. SYSTEME QUASI-RAPIDE**

Dans le cas d'un système quasi-rapide, il est nécessaire de prendre en compte la relation inverse et donc de prendre en compte la relation de Butler-Volmer complète. Les développements théoriques ont été développés par plusieurs auteurs [23].

A partir de ces expressions, on constate que, suivant la vitesse de balayage que l'on adopte pour appliquer les potentiels, on se trouve dans un système ou dans un autre. Il sera donc important dans le tracé des voltampérogrammes expérimentaux de bien appréhender ce paramètre de vitesse.

## **2.4. CONCLUSION**

La première partie de ce chapitre a rappelé l'intérêt de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette technique permet l'étude des mécanismes interfaciaux complexes, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. Malgré tout, l'interprétation des résultats n'est pas toujours aisée. Elle demande une bonne compréhension des phénomènes physiques pouvant se produire et de leurs expressions en termes d'impédance sur tout le domaine de fréquence.

La seconde partie de Ce chapitre a été consacré à la description des techniques d'analyses stationnaire tel que la voltampérométrie cyclique qui est une méthode rapide et facile à utiliser, elle permet d'une part d'obtenir rapidement des informations thermodynamique et cinétiques concernant le système étudié et d'autre part de vérifier et d'éclaircir certaines hypothèses décrit par la technique non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique) ; cette dernière permet la modélisation des phénomènes sensés se développer à l'interface électrode/électrolyte à l'aide d'un circuit équivalent.

---

# **CHAPITRE II**

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

---



# Chapitre 03



## PARTIE EXPERIMENTALE

### 3.1. Introduction

Ce chapitre présente les techniques expérimentales que nous avons utilisées au cours du mémoire. On commence par présenter la spectroscopie d'impédance électrochimique. On présente ensuite la voltammétrie cyclique vient confirmer les phénomènes interraciaux ; les courbes simulées et les réponses électrochimique obtenues expérimentalement permet d'évaluer certains paramètres spécifiques tel que la linéarité, la sensibilité, limite de détection. Dans ce chapitre nous présentons une détection basée sur l'utilisation d'une électrode d'Or avec un dépôt d'une membrane de crown sélective aux ions de Cobalt.

### 3.2. Appareillage

Nom	Illustration	Informations supplémentaires
<b>Potentiostat avec le logiciel EC-LAB</b>		permis d'analyser les diagrammes afin de déterminer les circuits électroniques équivalents à la cellule.
<b>Cellule électrochimique</b>		utilises pour effectuer les mesures électrochimiques  Les trois électrodes sont l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode

<b>Cellule avec support</b>		Utilisé pour contient l'électrolyte
<b>Electrode de travail d'Or</b>		un conducteur captant des électrons.

**Tableau 1.1** : appareillage et montage utilisé.

### 3.3. Description du dispositif expérimental :

L'appareillage permettant d'effectuer les mesures en courant continu est constitué d'une cellule électrochimique de trois électrodes connectées à l'EC-LAB. Ces électrodes sont : l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode (ou électrode auxiliaire). L'électrode de travail est l'électrode d'or d'épaisseur  $0.3\text{cm}^2$  où les analystes réagissent et la demi-réaction d'intérêt se produit. Le transfert d'électron de la réaction se déroule à la surface de l'électrode de travail. L'électrode de référence (calomel) permet d'appliquer un potentiel connu à l'électrode de travail. La seconde demi-réaction se produit à la contre-électrode et le courant issu de la réaction globale est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La réaction qui se produit à la contre-électrode ne doit pas être déterminante, elle ne doit pas régir le courant global. Ainsi, la contre-électrode, généralement en platine doit avoir une grande surface (de sorte que le courant ne soit pas limité par sa surface) et elle doit être suffisamment éloignée de l'électrode de travail pour que la réaction à la contre-électrode n'interfère pas avec la réaction se produisant à l'électrode de travail.

#### – La cage faradique

Une cage de Faraday est souvent utilisée lorsque l'on désire effectuer des mesures précises en électronique, en électricité.

#### – Electrolyte

Est une substance, ou un composé, qui à l'état liquide ou en solution, permet le passage du courant électrique, par déplacement d'ions. Dans ce travail on utilise le PBS comme électrolyte.

### – Agitation

Une opération utilisée de manière totalement expérimentale, consiste sur un barreau magnétique permet d'homogénéiser un mélange de façon automatique, la durée pour obtenir un degré d'homogénéité défini.

### 3.4. Composé chimique

Dans notre travail en utilise les produits suivants :

- ✓ Analyte : acétate de cobalt.
- ✓ Ionophore: benzo-18-crown-6(C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>).
- ✓ Plastifiant: DBP (dibutylphtalate).
- ✓ Solvants: THF (tetrahydrofuranne).
- ✓ Polymère: PVC (polyvinyle chlorure).
- ✓ Acide citrique C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (M=210.15g/mol).
- ✓ Sodium phosphate di-basic Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (M=177.99g/mol).

### 3.5. PROCEDURES EXPERIMENTALES

#### 3.5.1. Préparation de la solution tampon de PBS

Pour préparer une solution tampon de phosphate à différents PH, deux solutions ont été mélangées;(l'acide citrique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) à 0.5M et une solution de phosphate de sodium di-basic (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) de concentration de 0.5M).Les volumes de ces concentrations ont été indiqués sur le tableau 3.2.suivant :

PH	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> à 0,50M	Acide citrique à 0,50M
2.2	8ml	196 ml
3	82.8 ml	158.9 ml
4	154.2 ml	122.9ml
5	97 ml	97 ml
6	252.6 ml	73.7 ml
7	329.4 ml	35.3 ml
8	389ml	5.5 ml

**TABLEAU.3.2.**Les indicateurs pour préparer la solution tampon.

On a diluée une masse de 0.062g dans un volume de 25ml de solution électrolyte à déférentes PH (2.2 -8). La procédure suivie est illustré dans la (figure 3.1)



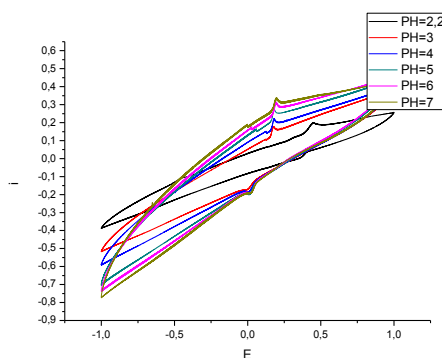
**Figure3.1.**différents pH pour une concentration fixe  $10^{-2}$ en ions de cobalt

Cette étude consiste à mesurer la réponse du capteur à différents pH pour une concentration Fixe  $10^{-2}$ mol/l des ions de cobalt.

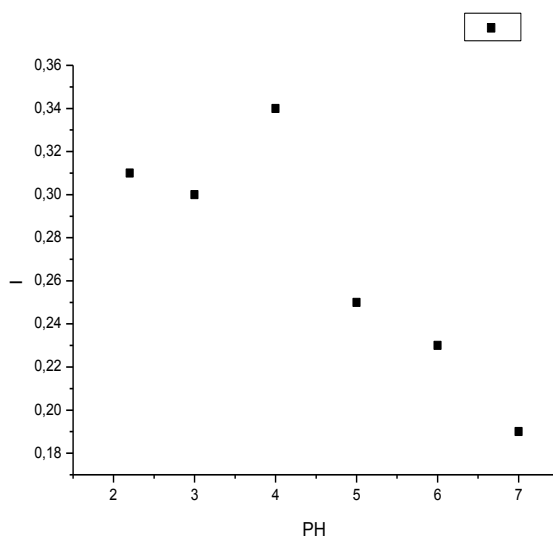
### 3.5.2. Utilisation d'une électrode d'Or pour déterminé le ph optimale

#### 3.5.2.1. Analyse par voltammétrie cyclique (choix du pH) :

« La figure 3.2 » montre les voltammogrammes cycliques dans une solution tampon a différents pH (2.2-8). Le voltammogramme cyclique d'électrode montre respectivement les pics d'oxydation et de réduction. Ces pics traduisent effectivement le transfert électronique entre les espèces du couple redox présent en solution et la surface de l'électrode d'or. Des expériences ont également été réalisées en modifiant des électrodes par imposition d'un potentiel de réduction afin d'observer le comportement de la surface de l'électrode en fonction du potentiel appliqué (-1, 1 mV). Les résultats De notre analyse permettre de visualiser le ph optimal égal 4.



**Figure3.2.**diagramme de voltammétrie cyclique a différents ph



**Figure3.3.**variation de l'intensité en fonction de PH

### 3.5.3. Préparation des échantillons

La solution mère d'acétate de Cobalt ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) a été préparée à une concentration de  $10^{-1}$  mol/l (0.6227g d'acétate de cobalt dissous dans un volume de 25 ml de solution tampon 0.5M, pH=4).

Les solutions filles ont été diluées dans la même solution électrolyte à partir de la solution mère jusqu'à une concentration de  $10^{-14}$  mol/l « **Figure3.4.** ».



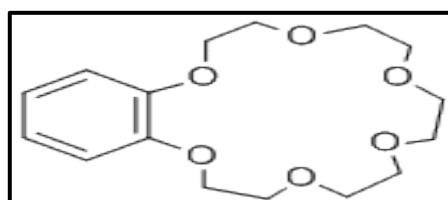
**Figure3.4.** Dilution d'acétate de Cobalt.

#### 3.5.3.1. Composition de membrane

Les constitutions de notre membrane sont :

**Benzo-18-crown-6** : Formule moléculaire :  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$

Constantes de formation dans l'eau de benzo-18-couronne-6 complexes d'ions -métal et la solubilité de benzo-18-couronne-6 dans l'eau ont été déterminés à 25°C par conductimètre ou potentiomètre avec des électrodes sélectives d'ions et spectrophotométrie, respectivement. Les séquences de sélectivité des benzo-18-couronne-6 pour les ions métalliques dans l'eau sont  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{Tl}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+$ . Dans chaque cas, des ions de métaux alcalins et alcalino-terreux, plus près d'un ion métallique entre dans la cavité benzo-18-couronne-6, plus stable est le complexe d'ion métallique benzo-18-couronne-6.



**Figure3.5.** Benzo-18-crown-6

**Le tétrahydrofurane (THF) :**

Est un composé organique hétérocyclique, c'est l'une des éthers les plus polaire utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne, il a une température d'ébullition plus grand que la plupart des éthers. On peut obtenir par déshydratation du butane -1,4-diol. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau. THF est utilisée comme solvant ou comme monomère dans le cas de polymériser pour former le polyéther [26].

**Polyvinyle de chlorure(PVC) :**

Est un polymère correspondent à une famille de polymère vinyliques dont la chaîne principale est constituée par l'enchaînement de deux atomes de carbone issus de l'ouverture d'une double liaison éthylénique (c=c). Le polychlorure de vinyle dont le symbole international PVC, composés de carbone, d'hydrogène et de chlore. Il est très utilisé pour: l'emballage alimentaire, le bâtiment, les fibres de pvc, Plaque, feuilles, films, disque [26].

**Le Di-n-Butyl Phthalate (DBP) :**

Le DBP membre de la famille des phthalates, est une substance synthétique, largement utilisé par l'industrie comme plastifiant (pour rendre les matières plastiques plus flexibles, Plus résistantes, ou plus faciles à manipuler), et comme élastomères (caoutchouc synthétique). Il entre dans la composition en particulier des polymères de chlorure de vinyle, d'acétate de vinyle et de cellulose. Il constitué d'un anneau benzénique et de deux groupements carboxylates générant une structure de type diester. L'utilisation du DBP dans la vie courante est pratiquement généralisée comme en témoigne sa présence dans les emballages alimentaires et dans de nombreux produits cosmétiques. Il est utilisé dans la fabrication des films plastiques, des revêtements de sol et muraux. On le trouve également dans la structure des toitures, des tuyaux souples, des tubes et des câbles. On le trouve aussi dans des produits sans PVC [27].

**3.5.3.2. Préparation de la membrane :**

La composition exacte de la membrane est définit pour l'ionophore, le PVC et le DBP comme suit : 4mg, 33% et 67%, respectivement. Ce mélange sera dilué dans 1.5 ml de solvant de THF.

**3.5.3.3. Nettoyage de la surface d'or**

Le premier nettoyage consiste à enlever la couche de résine (membrane) sur la surface d'or. On a utilisé principalement de l'acétone. L'échantillon est soumis à des ultrasons pendant 10 minutes.

La deuxième étape de nettoyage est la plus importante. L'électrode d'or est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%), H<sub>2</sub>SO enlever la couche de résine sur la surface d'or, et de 1/3 d'eau oxygénée, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le mélange est très exothermique. L'échantillon est laissé 1 minute dans la solution. L'échantillon est ensuite récupéré et abondamment rincé avec de l'eau distillé.

#### 3.5.3.4. Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode d'Or

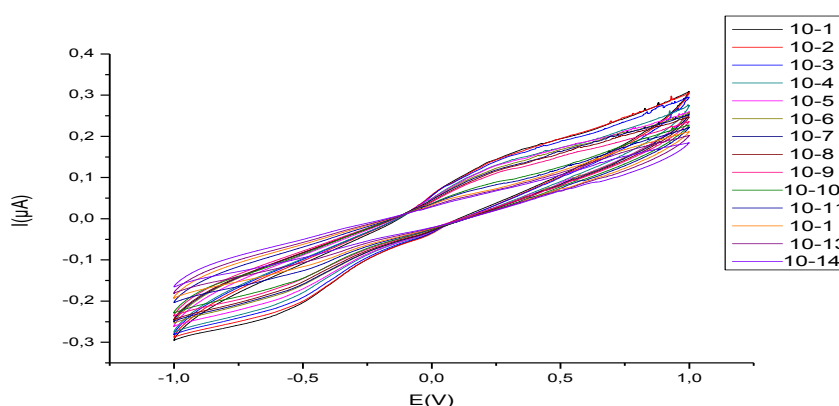
La méthode de «dip-coating» a été utilisée pour le dépôt de la membrane [28].

La méthode de «dip-coating» se fait par l'immersion horizontale de l'électrode de travail dans un cocktail de : PVC (mg), DBP (mg), crown et ml THF.

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

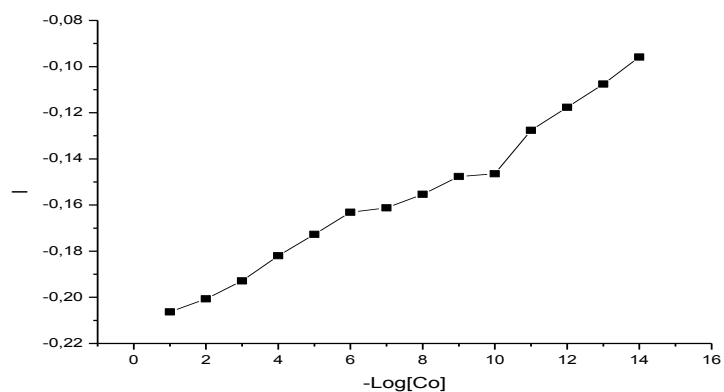
#### 3.5.3.5. Analyse des spectres voltammétrie cyclique

Pour effectuer les mesures par voltammétrie cyclique, on a injecté successivement des concentrations de l'analyte ( $10^{-14}$ - $10^{-1}$ ) mol/l. La figure 3.6 montre le voltammogramme cyclique qui laisse apparaître les pics réversibles d'oxydoréduction. Ces pics traduisent effectivement le transfert électronique entre le couple présent en solution et la surface de l'électrode d'or modifié avec membrane polymérique.

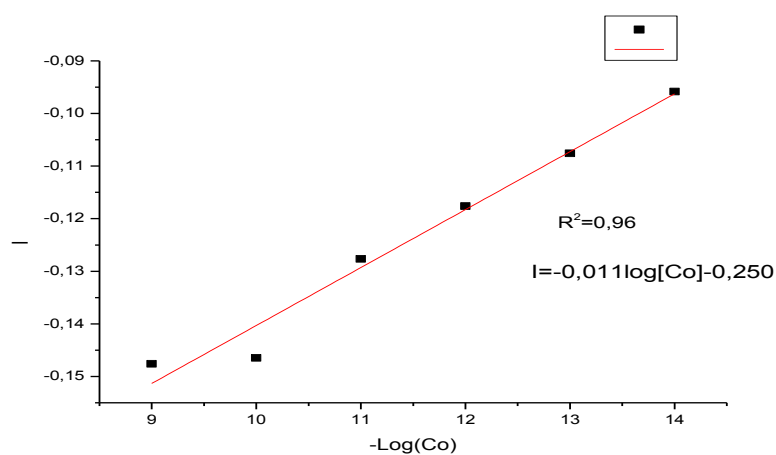


**Figure 3.6.** schéma de variation Voltammogrammes cycliques d'une électrode d'or à différentes concentrations.

A l'aide de la fonction Fit linear les séries de graphes de voltammétrie cyclique sont modélisées automatiquement. Les graphes de voltammétrie étant composés au maximum de deux boucles, nous avons choisi d'utiliser l'option Fiting, les résultats sont schématisés sur les figures 3.7 et 3.8.



**Figur3.7.** courbe de calibrage de la voltammétrie cyclique



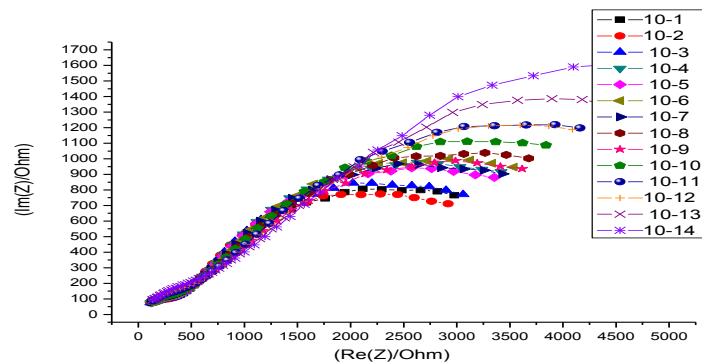
**Figure 3.8.** Courbe de calibration intensité I en fonction de  $\log [Co^{++}]$

D'après « **Figure3.8.** » on obtient :

- Une zone de linéarité dans l'intervalle:  $[10^{-14}-10^{-9}]$ ,
- Une limite de détection égale à  $10^{-9}$ ,
- Une sensibilité égale 0.011mV/décade.

### 3.5.3.6. Analyse des spectres d'impédance

L'analyse des spectres d'impédance permet de comprendre les processus et les transformations chimiques associées à l'injection de 25 $\mu$ l, des différentes concentrations d'acétate de cobalt. Comme l'illustre la figure3.9.

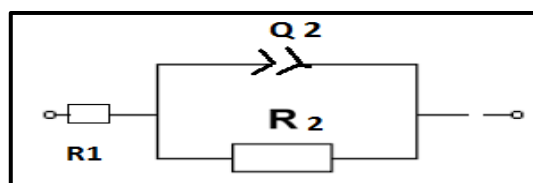


**Figure3.9.** Spectre d'impédance après l'injection de Co à différente concentration : électrolyte support : PBS, PH=4

La gamme de fréquence est variée de 100KHz à 100 mHz. La forme de spectre d'impédance est approximativement un demi-cercle qui augmente en fonction de l'augmentation de la concentration  $\text{Co}^{2+}$ . Nous observons que les pics d'impédance, pour les mesures dans les solutions  $10^{-12}$  à  $10^{-1}$  mol/l, sont très voisins. Cette variation dans indique que le capteur répond et sensible aux ions de Cobalt.

### 3.5.3.7. Modélisation par Zfit

A l'aide de la fonction ZFit les séries de graphes d'impédances sont modélisées automatiquement. Les graphes d'impédances étant composés au maximum de deux boucles, nous avons choisi d'utiliser le circuit équivalent de Nyquist de la réaction redox E, schématisé sur la Figure3.10.



**Figure3.10.** Circuit équivalent du système étudié de type Nyquist.

R1 : résistance de la solution

R2 : résistance de la membrane

Q2(CPE) : Élément de phase constante

En calcul la capacité de double couche (C) par la relation suivant :

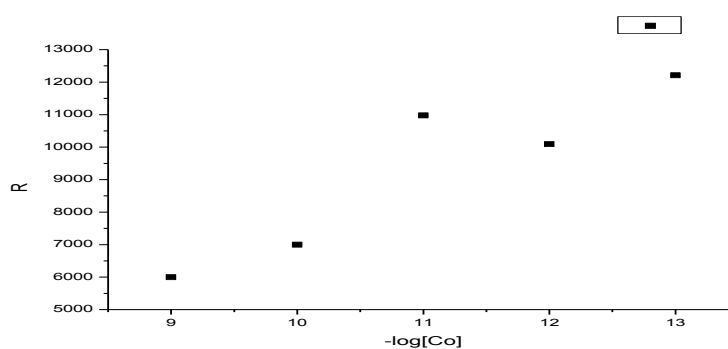
$$C = Q * F_C^{(a-1)} \quad (3.1)$$

Les résultats qui convient l'utilisation de ce circuit présentés dans le tableau suivant :

Concentration	R1(Ohm)	R2(Ohm)	A	Q(F.s <sup>(a-1)</sup> )	F <sub>c</sub> (HZ)	C(F)
10 <sup>-1</sup>	78,17	6 480	0,354 6	0,155 7e-3	0,485248	0,000248295
10 <sup>-2</sup>	76,54	6 240	0,322 1	0,207e-3	0,485248	0,000337952
10 <sup>-3</sup>	126,4	5 052	0,41	0,127 3e-3	0,485248	0,000195034
10 <sup>-4</sup>	103,5	6 011	0,413 1	91,93e-6	0,485248	0,000140529
10 <sup>-5</sup>	113,3	6 849	0,344 1	0,172 6e-3	0,326937	0,000359339
10 <sup>-6</sup>	139,1	6 716	0,4	0,115 1e-3	0,485248	0,000177622
10 <sup>-7</sup>	43,29	5 529	0,321	0,149 9e-3	0,719711	0,000187409
10 <sup>-8</sup>	59,72	9 130	0,321 8	0,132 8e-3	0,326937	0,000283458
10 <sup>-9</sup>	45,71	5 995	0,32	0,135 6e-3	0,485248	0,00022172
10 <sup>-10</sup>	63,37	7e3	0,345 5	0,136 7e-3	0,326937	0,000284153
10 <sup>-11</sup>	67,52	10 976	0,325	0,119 8e-3	0,220294	0,000332606
10 <sup>-12</sup>	39,93	10 091	0,314	0,142 5e-3	0,326937	0,000306826
10 <sup>-13</sup>	29,56	12 210	0,313 5	0,128 2e-3	0,326937	0,00027619
10 <sup>-14</sup>	-53,17	442 491	0,25	0,165 3e-3	0,220294	0,000514068

**Tableau3.3.** modélisation électrique par Zfit

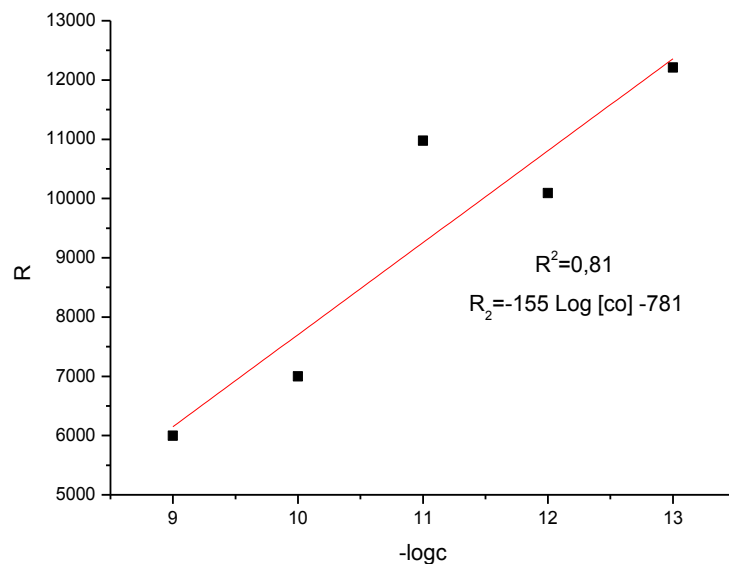
D'après ces valeurs on obtient le diagramme (figure3.11.) Qui présent la résistance de transfert de charge R<sub>2</sub> en fonction de -log[Co<sup>++</sup>] ;



**Figure3.11.** La variation de R<sub>2</sub> en fonction de -log[Co<sup>++</sup>]

Le système électrochimique étudié est généralement linéaire, stable dans le temps, il est clair qu'un domaine de linéarité peut être défini dans l'intervalle  $[10^{-13}-10^{-9}]$  mol/l, pour les ions de cobalt.

La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude sur la « **Figure3.12.** ».



**Figure3.12.** courbe de calibration  $R_2$  en fonction de  $-\log [Co^{++}]$

Les caractéristiques de ce capteur sont :

- ✓ Une limite de détection  $10^{-9}M$  ;
- ✓ Une sensibilité égale 155mV/décade.

### 3.6. Conclusion

Dans ce travail un capteur chimique a été élaboré par une modification d'une électrode d'or par une membrane polymérique sensible aux ions de cobalt, l'analyse des résultats a été réalisée par deux méthodes électrochimiques : l'impédance et la voltammétrie cyclique). Les résultats donnent une large zone de linéarité de l'intervalle :  $[10^{-14}-10^{-9}]$ , une basse limite de détection égale à  $10^{-9}\text{M}$ , une sensibilité égale  $0.011\text{mV/décade}$ .

**CONCLUSIONS  
GENERALES  
ET PERSPECTIVES**

---

# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

---

Le travail présenté dans ce manuscrit est consacré au développement des capteurs électrochimiques pour des applications environnementales. Malgré leurs avantages importants: compatibilité avec la technologie, rapidité l'introduction des capteurs chimiques dans la fabrication industrielle est essentiellement freinée par l'adaptation des couches sensibles et leurs techniques de dépôt, par l'encapsulation spécifique et par la fiabilité de l'interface de mesure.

Notre objectif est d'étudier la réponse d'une électrode d'or modifiée par une membrane polymérique en présence des ions de cobalt. Cette étude en appliquant deux techniques électrochimiques de caractérisation (impédance et voltamétrie cyclique).

D'un point de vue analytique, la dernière partie de ce travail mis en évidence sur l'optimisation des caractéristique statique du capteur, a électrode d'or modifiée destinés à la détection des ions de cobalt et interpréter les différentes mesures.les résultats donnés une large zone de linéarité de l'intervalle :  $[10^{-14}-10^{-9}]$ , une basse limite de détection égale à  $10^{-9}M$ , une sensibilité égale  $0.011mV/décade$ .

*Annexe*

---

---

## Références Bibliographiques

- [1] Christian BISSIERES, « Cours Thème 1 Capteurs»
- [2] [www.espci.fr/mpa/appel/2005/66200593/4k](http://www.espci.fr/mpa/appel/2005/66200593/4k)
- [3] A.S. Selvanayagam. J. B. Gopalakrishnan. J.B.B. Rayappan. Preparation, characterization and chemical sensing properties of polyaniline thin films. *Journal of Applied Sciences*, 2012, Vol. 12, N°. 16, Pp 1711
- [4] Philippe Meyne, Généralités sur les capteurs, université paris12 valde Marne, faculté science et la technologie, 2008/09.
- [5] sylvain , Chapitre 8 Les capteurs, 11/2010, page 7.
- [6] Fabrice DESCHAMPS, COURS BAC S SI – ACQUERIR L'INFORMATION - LES CAPTEURS, lycée jacques prevert, Sciences de l'ingénieur, page 2.
- [7] B.LZ CORREC, C.MONTELLA, J.-P. diard, équilibre chimiques et électrochimiques en solution aqueuse, 2004.
- [8] Anh Tuan MAI, Développement des biocapteurs électrochimiques a base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse), N° d'ordre : 194-2004-p18.
- [9] Nicole JAFFREZIC-RENAULT, Claude MARTELET, Paul CLECHET, Capteurs chimiques et biochimiques, Club Microcapteurs Chimiques (CMC2) Ingénierie et Fonctionnalisation des Surfaces (UMR 5621) de l'École Centrale de Lyon, PE 360 - R 420, 2009, p3-p6.
- [10] Bizet, K., Gabrielli, C., Perrot, H. and Thérasse, J., La microbalance à quartz électrochimique : perspectives d'application en biologie médicale. *Immunoanal Biol Spéc* 1995. 10: 205- 211.
- [11] KENGNE - MOMO Rosine Pélagie, thèse laboratoire de physique de l'état condensé (université du maine) et laboratoire de chimie organique (université de yaoundé ), université du maine, physico-chimie, 06 mai 2011.
- [12] Hafaid Imen , Thèse Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Pour obtenir Le grade de docteur, N° d'ordre : 2009-ISAL- 0052.
- [13] C. Tropis. Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub> [en ligne]. Thèse de doctorat. Toulouse : l'Université de Toulouse. 2009. Pp 10-11 *Disponible sur* : <<<https://tel.archivesouvertes.fr/tel-00459852/document>>> consulté le (14.04.2014).
- [14] R. Lalauze. Capteurs chimiques biocapteurs et biopuces. France : Hermes Science. 2012. p127-128.
- [15] Z. Albarakeh. Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs – méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution [en ligne]. Thèse de doctorat. Saint-etienne: École Nationale Supérieure des Mines. 2012. Pp 32-33 *Disponible sur* : <<[https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/795609/filename/Manuscrit\\_-\\_Zaher\\_-\\_ALBARAKEH.pdf](https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/795609/filename/Manuscrit_-_Zaher_-_ALBARAKEH.pdf)>> consulté le (25.04.2014).
- [16] M elle BENBELKACEM Nora, Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, MEMOIRE DE MAGISTER, Faculté des sciences Département De Chimie, UNIVERSITE MOULOU MAMMERI TIZI OUZOU, 2012, page 3.
- [17] V. CHAMBRETTE , cobalt60, département de protection de la santé de l'homme et de

- dosimétrie,1/8/2001, page2.
- [18] <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/co.htm#ixzz47p3dMTgT>,LenntechBV Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft,tel:+31 152 755 715,fax:+31 152 616 289 ,e-mail: info@lenntech.com.
- [19] Uhlig.H. « Corrosion and corrosion control », New York : John Wiley and sons ,INC,1971 ,464, PISBN0471-89563-6 .
- [20] Oniciu. L, Constantines.E, « Electrochimie si corozioane ». Editura Didactica sipedagogica, bucuresti, 1982, pp. 52-95.
- [21] T.WILDI, "*Electrotechnique*", De Boeck Université Troisième édition 1999.
- [22] JEAN-BAPTISTE JORCIN, "spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ", le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse; 2007, pages 10-12.
- [23] Murgulescu.I.G, Radovici.O.M. « Introducere in chimie fizica».1986, vol.IV,Electrochimie, Editura Academici Romane, Bucuresti, pp.67-92.
- [24] AIT ALI YAHIA SORAYA,"Elaboration Et Caractérisation De Nanotubes De TiO2", mémoire de Magister, université de Tizi-Ouzou, 2012, pages 48-51.
- [25] Thèse de doctorat ; JEAN-BAPTISTE JORCIN2007.p/73-74. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu.2007.
- [26] HAMDY Zohra, modification de structure polymerique de polyvinyle de chlorure en presence 1.2 diamino propane, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA ,Génie des Procédés, l'obtention du Master académique,27/05/2015.
- [27] Lamia RIHANI,L effet du Di-n-Butyl Phthalate (DBP) sur les paramètres hématologiques, biochimiques et les paramètres de la reproduction chez le lapin mâle *Oryctolagus Cuniculus*,UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA,DOCTORAT 3ème cycle (LMD) , DEPARTEMENT DE BIOLOGIE, 2013/2014.
- [28] Humenyuk.I. « developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ». Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse.2005.
-

ملخص : من خلال هذا العمل التطبيقي قمنا بتطوير جهاز استشعار كيميائي للكشف عن الكوبالت. وجرى تطوير جهاز الاستشعار لتعديل سطح الذهب الكهربائي مع طبقة رقيقة من الغشاء البوليمرية. في ظروف التشغيل يراهنون في اللعب خلال تطوير غشاء انتقائي على درجة حموضة مثلى هي 4 .

النتائج المتحصل عليها بعد تطبيق عملية المقاومة و القياس الفولطي الدور يتوضح وجود مجال خطي

من  $10^{-13}$  الى  $10^{-9}$  وقيمة للحساسية 155 بالنسبة لعملية المقاومة و مجال خطي من  $10^{-14}$  الى  $10^{-9}$  وقيمة للحساسية 0.011 بالنسبة لعملية القياس الفولطي الدور يواخير اقيمة مشتركة للحد من الكشف هو  $10^{-9}$

الكلمات المفتاحية: أجهزة الاستشعار، الكوبالت ، قطب كهربائي، غشاء ، القياس الفولطي دوري، مقاومة. حساسية، الحد من الكشف.

## Résumé

Dans notre travail, un capteur chimique a été élaboré pour la détection du cobalt. Le développement du capteur a été réalisé par une modification de la surface d'électrode d'or. Le comportement de la surface modifiée avec une fine couche de membrane polymérique. Les conditions opératoires misent en jeu lors de l'élaboration de la membrane sélective ont été optimisées.  $pH$  optimale est =4. Le développement du capteur a été réalisé par une modification de la surface d'électrode d'or. Le comportement de la surface modifiée avec une fine couche de membrane polymérique. Les conditions opératoires misent en jeu lors de l'élaboration de la membrane sélective ont été optimisées ;  $pH$  optimale est =4.

La caractérisation du capteur a été réalisée par voltampérométrie cyclique, et impédance.

Les résultats obtenus montrent que le capteur, a électrode d'or modifiée possède une limite de détection raisonnable d'environ  $10^{-9}$  M, haute sensibilité pour la voltammétrie cyclique 155 et 0.011 pour l'impédance .et large gamme linéaire pour la voltammétrie cyclique on a une zone de linéarité dans l'intervalle :  $[10^{-14} - 10^{-9}]$  et autre zone de linéarité dans l'intervalle :

$[10^{-13} - 10^{-9}]$  pour l'impédance et Ce qui permettra de l'utiliser pour la détection du cobalt dans l'eau.

**Mots clés:** capteur, cobalt, électrode, or, membrane, voltampérométrie cyclique, impédance. Sensibilité, limite de détection.