

وزارة التعليم العالي و البحث 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



كلية التكنولوجيا
: الهندسة الصناعية

Mémoire de Master

No. Réf.: ././2016

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

Réalisé par :

Melle : Djebbar Samira/Tellia Hayet

Thème

Elaboration d'un capteur électrochimique de graphite pour la détection du Zinc (Zn^{2+})

Soutenu le **01/06 / 2016** devant la commission d'examen composée de :

Dr.	Hezil Nawel	Présidente
Dr.	Touati Amina	Directeur du Mémoire
Dr.	R.Mekhlouf	Examineur

Dédicaces

Je remercie tout d'abord notre dieu qui m'adonné la force et la puissance pour terminer ce modeste travail.

Que ce travail témoigne de mes respects :

- *A mes parents : « SARA ♥♥ ABD EL HAFIDH »*

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

- *A mes sœurs et frères : « Noor el houda ☺ Farah » « Djallil ☺ Rabeh »,*

Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter. A tous mes professeurs : Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération. A tous mes amis et mes collègues et tout le groupe de GP: Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.

SAMIRA

dédicace

Quoi que de plus que de pouvoir partager les meilleurs moments de sa vie avec les êtres qu'on aime. J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

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

A Ma sœur.

A Mes frères.

A mes meilleurs amies chacun à son nom.

HAYET

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah, le clément et le miséricordieux de nous avoir donné la force et la patience de mener à bien ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de LCIP, de la faculté des sciences est technologies, de l'Université de Khenchela.

Je voudrai exprimer mes vifs remerciements À Mlle TOUATI Amina professeur à l'université Khenchela et le directeur de mon travail, pour ses aides, ses encouragements et ses conseils judicieux durant toute la période du travail.

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

- Prof: R. Mekhlouf*
- Dr : Hezil Nawel*

Mes remerciements vont aussi à tous mes professeurs, enseignants (Dr. Mecheri Nassira) et toutes les personnes qui m'ont soutenus jusqu'au bout, et qui n'ont pas cessé de me donner des conseils très importants en signe de reconnaissance.

A toutes et tous, merci.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	XIII
<i>Chapitre 01</i>	<i>1</i>
ETAT DE L'ART SUR LES CAPTEURS.....	1
1.1. Introduction.....	1
1.2. Généralité sur les capteurs	1
1.2.1. Définition : Qu'est ce qu'un un capteur ?.....	1
1.2.2. Terminologie.....	2
1.2.3. Rôle d'un capteur.....	2
1.2.4. Constitution d'un capteur	3
1.2.5. Grandeurs d'influence	4
1.2.6. Mode de fonctionnement <i>des</i> capteurs	4
1.2.7. Types de capteurs	5
1.2.8. Qualités des capteurs	6
1.3. Les capteurs chimiques et biochimiques.....	8
1.3.1. Définition.....	8
1.3.2. Les couches sensibles	8
1.3.3. Différents types d'interaction entre l'espèce chimique et la partie sensible du capteur chimique.....	9
1.4. Capteurs électrochimiques	9
1.4.1. Définitions et notions générales électrochimiques	9
1.4.2. Différents types de transducteurs électrochimiques utilisés dans la conception des capteurs chimiques.....	14
1.5. Les Métaux lourds.....	18
1.5.1. Généralité.....	18
1.5.2. Influence du pH sur les métaux lourds	18
1.6. Généralités sur le zinc	19
1.6.1. Propriétés physico-chimiques.....	19

1.6.2. Impact sur l'environnement.....	19
1.6.3. Domaines d'application.....	20
1.6.4. Sources naturelles de zinc.....	20
1.6.5. Effets du zinc sur la santé.....	20
1.7. Conclusion.....	21
<i>Chapitre 02</i>	22
NOTIONS ELECTROCHIMIQUES SUR LES TECHNIQUES UTILISEES.....	22
2.1. Introduction.....	22
2.2. Techniques électrochimiques voltampérométriques.....	22
2.3. Techniques transitoires.....	23
2.3.1. Technique de voltampérométrie cyclique.....	23
2.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	28
2.3.3. Exploitation des résultats.....	34
2.4. Conclusion.....	36
<i>Chapitre 03</i>	38
PARTIE EXPERIMENTALE.....	38
3.1. Introduction.....	38
3.2. Matériels et méthodes.....	38
3.2.1. Appareillage et mesures.....	38
3.2.2. La cellule électrochimique à trois électrodes.....	39
3.3. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	39
3.4. Produit chimiques et solutions.....	42
3.5. PROCEDURES EXPERIMENTALES.....	43
3.5.1. Détection du zinc par une électrode de graphite.....	43
3.6. Caractérisations par méthodes électrochimiques.....	47
3.6.1. Caractérisation par voltamétrie cyclique.....	48
3.6.2. Caractérisations par spectroscopie d'impédance.....	49
3.7. Conclusion.....	53
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	56

Liste des figures

Figure 1.1. Schéma synoptique d'un capteur [5].	1
Figure 1.2. Constitution d'un capteur [8].	3
Figure 1.3. Schéma idéal de la réponse d'un capteur [18].	6
Figure 1.4. principe d'un capteur chimique.	8
Figure 1.5. Réaction d'oxydoréduction et transport du courant Dans une chaîne électrochimique.	10
Figure 1.6. Cellule d'électrolyse.	11
Figure 1.7. Différentes étapes impliquées dans une réaction électrochimique simple.	13
Figure 1.8. Principe d'un capteur conductimétrique.	16
Figure 1.9. Schéma d'un capteur redox	17
Figure 1.10. Principe du transducteur potentiométrique à ISE.	18
Figure 2.1. Balayage de potentiel, en fonction du temps, appliqué lors d'une voltamétrie cyclique et aspect du voltampérogramme obtenu avec un couple redox Ox/Red réversible.	23
Figure 2.2. voltampérogramme cyclique d'un couple redox.	24
Figure 2.3. Variation du courant en fonction du temps.	25
Figure 2.4. dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.	27
Figure 2.5. Circuit électrique sont placés en série.	28
Figure 2.6. Circuit sont placés en parallèles.	28
Figure 2.7. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation.	29
Figure 2.8. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique	30
Figure 2.9. Description mathématique d'impédance.	31
Figure 2.10 (a, b). Représentation graphique des diagrammes de Nyquist et de Bode.	32
Figure 2.11. Schéma du circuit élémentaire pour la modélisation des courbes d'impédance.	35
Figure 2.12. Schéma du circuit élémentaire pour la modélisation des courbes d'impédance	35
Figure 3.1. potentiostat/galvanostat (PG) utilisé pour l'analyse électrochimique.	38
Figure 3.2. Cellule électrochimique à trois électrodes.	39
Figure 3.3. Dispositif de mesure électrochimique.	40
Figure 3.4. Electrode de graphite.	40
Figure 3.5. benzo-18-crown-6 ($C_{16}H_{24}O_6$).	43
Figure 3.6. Effet de PH sur la sensibilité de détection dans une solution tampon PBS 0.1M.	46
Figure 3.7. Dépendance de l'intensité du capteur sur les mesures de pH ont été effectuées en utilisant 0.034g de chlorure de zinc dans un tampon phosphate(PBS) 0.1 M.	46
Figure 3.8. préparation des solutions du chlorure de Zinc à différents concentrations dans une solution tampon de PBS à PH 4.	47
Figure 3.9. Influence de l'injection de différentes concentrations de chlorure de zinc sur les	48

Figure 3.10. Courbe de calibration ($I = f(-\text{Log} [\text{Zn}^{2+}])$)	49
Figure 3.11. Evolution des spectres d'impédance des ions Zn(II) à différentes	50
Figure 3.12. Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance. ...	51
Figure 3.13. Courbe de calibration ($R_m = f(-\log [\text{Zn}^{2+}])$)	52

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Propriétés physico-chimiques du zinc [36].	19
Tableau 2.1: Liste des éléments de circuit, leur symbole, la relation liant le courant, le potentiel et l'impédance [62].	34
Tableau 3.1. Liste des produits utilisés au cours de cette étude.....	42
Tableau 3.2. Solution tampon à différentes pH.....	45
Tableau 3.3. Paramètres calculés à partir du modèle de la « figure 3.12 »......	51

Listes des Acronymes et Symboles

Acronymes

ENH	Électrode Normale à Hydrogène.
ISE	Ion selective electrode.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
VC	Voltamétrie cyclique.
THF	Tétrahydrofuranne.
PVC	polyvinyle chlorure.
DBP	Dibutylphtalate.
ECS	Électrode de référence au calomel.
PG	Potentiostat-Galvanostat.

Symboles

[m]	Mesurande.
[S]	Réponse.
E^0	Potentiel standard apparent du couple redox.
F	Constante de faraday.
R	Constante des gaz parfaits.
[Ox], [Red]	Concentrations des espèces Ox et Red à l'interface électrode solution.

n	Nombre d'électrons échangés dans la réaction.
T	Température absolue.
i_f	Courant faradique.
i_c	Courant de capacitif.
N	Nombre de moles de réactif.
A	Surface de l'électrode.
C_i	Concentration de l'ion i présent en solution.
I	Courant.
E	Potentiel.
E_{p_c}, E_{p_a}	Potentiels de pics cathodique et anodique.
I_{p_a}, I_{p_c}	Courants de pics anodique et cathodique.
\dagger	Conductivité
F	Fréquence
Ω	Ohms.
V	Vitesse de balayage.
R	Résistance.
mHz	Millihertz.
KHz	Kilohertz.
V	Voltes.
Z	Impédance.
J	Nombre complexe.
Z_{img}	Impédance imaginaire.
Z_{re}	Impédance réelle.
{	Déphasage.
CPE	Elément de phase constante.

\check{S}	Pulsation.
R_s	Résistance de la solution.
C	Capacité de la double couche.
ν	Permittivité relative du diélectrique.
ν_0	Permittivité diélectrique du vide.
R_{ct}	Résistance de transfert de charge.

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection d'espèces chimiques et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité, de contrôle de procédé ou de diagnostic médical rapide[1]. Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce chimique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre car l'exploitation des résultats augmentent souvent très fortement la durée totale d'analyse. Les considérations environnementales, de sécurité et de contrôle ont fait évoluer considérablement la demande en méthodes de détection d'espèces chimiques et de mesure de leur concentration. Alors que les capteurs électrochimiques présentent de multiples avantages vis-à-vis ces déficits analytiques par un faible encombrement, faible consommation énergétique, faible coût, temps de réponse courts. Ces instruments sont particulièrement adaptés pour les mesures sur site et le contrôle de procédé en ligne [2].

Certains métaux et plus particulièrement ceux que l'on regroupe sous le vocable "Métaux lourds", constituent une préoccupation majeure dans le domaine de la protection de l'environnement et de la santé. Ces éléments (tels le cadmium, le mercure, le plomb, le zinc....) sont non seulement toxiques à très faibles concentrations mais ont aussi tendance à s'accumuler dans les organismes vivants car ils sont très stables.

De son part le zinc, peut perturber l'équilibre environnemental et sanitaire lorsqu'il dépasse un seuil défini. Pour cette raison le choix des capteurs électrochimiques comme étant des instruments de mesure et quantification de ces métaux dans les eaux. Certaines de ces capteurs sont basées sur l'utilisation d'une fine couche de membrane polymérique qui est en principe l'objectif de notre mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche LCIP, de la faculté des sciences et technologies, de l'Université de Khenchela. Ce mémoire se subdivise en trois(03) parties :

Dans la première partie de ce travail, nous essayerons de donner un aperçu général sur les capteurs, plus particulièrement, leur définition, les paramètres qui les caractérisent,... etc. Avec une généralité sur le métal à détecté (le zinc).

Dans le second chapitre, on détaille les techniques expérimentales, et leurs avantages avec les conditions qui autorisent l'utilisation de ces techniques (l'impédance et la voltamétrie cyclique)

La dernière partie explique les étapes suivies pour la réalisation d'un capteur électrochimique sensible aux ions de zinc avec la présentation des résultats obtenus.

Nous finirons bien entendu ce manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre 01

ETAT DE L'ART 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. On a les capteurs devraient jouer un rôle essentiel dans l'environnement pour le suivi (à la fois intérieur et extérieur) et le contrôle de l'environnement (air, eau), pour une meilleure qualité de vie. Les prévisions mondiales sur la consommation en énergie et les dégagements accidentels de polluants exigent un développement accru de systèmes de contrôle par une surveillance rigoureuse pour la protection de l'environnement, l'assainissement, et la restauration [3].

1.2. Généralité sur les capteurs

1.2.1. Définition : Qu'est-ce qu'un capteur ?

Un capteur est un dispositif qui transforme une grandeur physique d'entrée, appelée mesurande [m], en une grandeur exploitable (en général) appelée réponse [s], souvent de nature électrique (charge, tension, courant ou impédance) [4].

La relation entre la grandeur électrique et la mesurande doit être univoque.



Figure 1.1. Schéma synoptique d'un capteur [5].

Exemple : capteur de pression à jauges de contraintes

mesurande : pression

Réponse : tension

1.2.2. Terminologie

Il existe un certain flou au niveau des termes utilisés selon les domaines scientifiques ou techniques, ou se positionne la thématique des capteurs, l'exemple le plus parlant dans le domaine des capteurs chimiques est peut-être celui du mot substrat. Pour des concepteurs de Capteurs, le substrat est un support matériel sur lequel on dépose une couche, par exemple la couche sensible d'un capteur. Pour des biologistes, un substrat est une espèce chimique convertie en un produit par une réaction enzymatique. Pour un chimiste, le substrat est l'espèce chimique dont on examine le changement d'édifice moléculaire lors d'une réaction. Par cette magie des mots, dans un biocapteur, l'enzymatique sensible à un substrat est déposée sur un support appelé aussi le substrat. Notons que l'utilisation du terme analyte ou espèce cible permet de lever ce type d'ambiguïté [6].

1.2.3. Rôle d'un capteur

Parmi les informations de toutes natures issues de notre environnement, on distingue les grandeurs physiques associées à des événements climatiques, géométriques ou encore lumineux ou temporels. Le rôle du capteur est de rendre exploitable ces différentes grandeurs physiques en vue de leur traitement ultérieur.

- Mesure de présence : indique la présence d'un "objet" à proximité immédiate;
- Mesure de position, de déplacement ou de niveau : indique la position courante d'un objet animé d'un mouvement de rotation ou de translation;
- Mesure de vitesse : indique la vitesse linéaire ou angulaire d'un "objet";
- Mesure d'accélération, de vibrations ou de chocs;
- Mesure de débit, de force, de couples, de pressions;
- Mesure de température, d'humidité [7].

1.2.4. Constitution d'un capteur

Les parties principales constitutives d'un capteur sont les suivantes :

1.2.4.1. Le corps d'épreuve (tête ou dispositif de commande) :

Est un élément mécanique qui réagit à la grandeur à mesurer, il à pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable. Cette grandeur constitue la réaction du corps d'épreuve [8].

1.2.4.2. Le boîtier (ou corps) :

Est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.

1.2.4.3. Transducteur :

Instrument qui sert à transformer suivant une loi déterminée la grandeur mesuré en une autre grandeur en valeur de la même grandeur avec précision spécifié [9].

1.2.4.4. Transmetteur :

Il est influencé par une grandeur physique mesurée, qui transmet un signal se peut être un ensemble de capteurs, d'amplificateur ou d'un convertisseur.

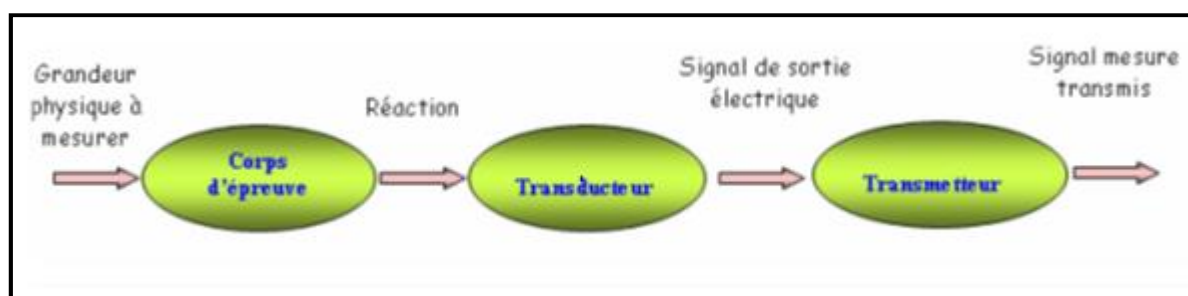


Figure 1.2. Constitution d'un capteur [8].

1.2.5. Grandeurs d'influence

Grandeurs physiques ou chimiques « parasites » auxquelles peut être sensible la réponse du capteur.

- **Température** : modifications des caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles
- **Pression, vibrations** : déformations et contraintes pouvant altérer la réponse
- **Humidité** : modification des propriétés électriques (constante diélectrique ou résistivité).

Dégradation de l'isolation électrique

- **Champs magnétiques** : création de fém. d'induction pour les champs variables ou modifications électriques (résistivité) pour les champs statiques
- **Tension d'alimentation** : lorsque la grandeur de sortie du capteur dépend de celle-ci directement (amplitude ou fréquence) [10].

Possibilités pour réduire l'effet nocif des grandeurs d'influence :

- minimiser l'influence.
- Protéger le capteur.
- Stabiliser les grandeurs d'influence à une valeur connue.
- Compenser l'influence des grandeurs parasites par des montages adaptés (pont de Wheatstone) [11].

1.2.6. Mode de fonctionnement des capteurs

Ils fonctionnent selon deux principes de base suivant l'origine du signal électrique de sortie, on distingue :

1.2.6.1. Les capteurs actifs

Fonctionnant en générateur, dont une partie de l'énergie physique prélevée sur le mesurande est transformée directement en énergie électrique qui constitue le signal de sortie. Ce signal est un courant, une tension ou une quantité d'électricité. Les signaux de sortie délivrés par les capteurs actifs sont de très faible puissance. Ils sont dits de bas-niveau et doivent être amplifiés pour pouvoir ensuite être transmis à distance [12-13].

1.2.6.2. Les capteurs passifs

Doivent être alimentés par une source d'énergie électrique extérieure, cette source d'énergie peut être une tension continue ou électrique, un courant. Ce signal de sortie est également une tension continue ou module [14]. Ces modules de fonctionnement correspondent à des principes de base et s'adaptent essentiellement aux capteurs à sortie numérique et logique sont des cas particuliers des précédents [15].

1.2.7. Types de capteurs

A sortie électrique :

1.2.7.1. Capteurs analogique

Dans la pratique industrielle, on donne à ce type de matériel le nom de capteur. Si on lui inclut une électrique de puissance dans son boîtier, on parle de capteurs transmetteurs.

La sortie peut prendre une infinité de valeurs continues .



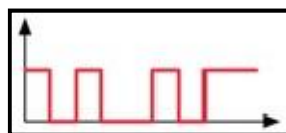
Le signal des capteurs analogiques peuvent être du type :

- sortie tension
- sortie tension
- règle graduée, cadran, jauge (avec une aiguille ou un fluide) [16].

1.2.7.2. Capteur numérique

Selon le cas portent les noms en pratique de codeurs ou de compteurs.

La sortie peut prendre une infinité de valeurs discrètes , en se suivant, forment un nombre [17].



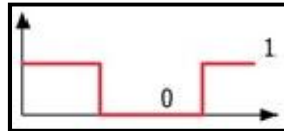
Le signal des capteurs numériques peuvent être du type :

- train d'impulsions, avec un nombre précis d'impulsions ou avec une fréquence précise
- code numérique binaire

- bus de terrain

1.2.7.3. Capteurs logique

De type tout – ou – rien (Ou capteurs *TOR*) portent le nom de détecteurs. La sortie est un état logique que l'on note 1 ou 0. La sortie peut prendre ces deux.



Le signal des capteurs logiques peuvent être du type :

- courant présent/absent dans un circuit
- potentiel, souvent 5V/0V [16-17].

1.2.8. Qualités des capteurs

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur à mesurer et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant leur résolution, leur fidélité, leur sensibilité et leur sélectivité (figure1.3).

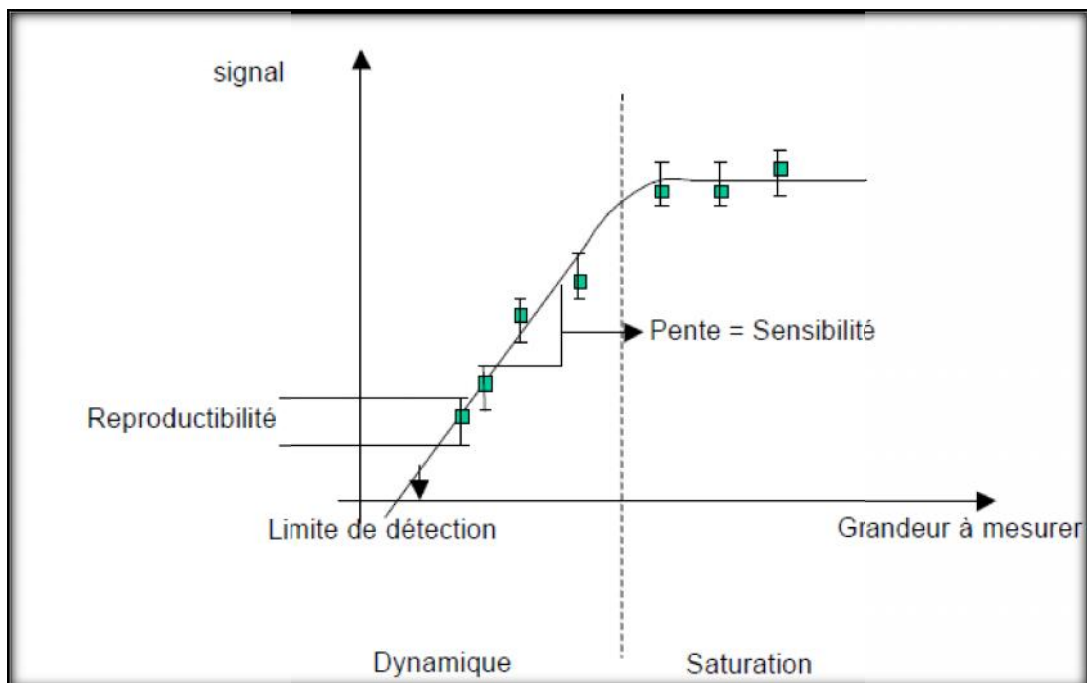


Figure 1.3. Schéma idéal de la réponse d'un capteur [18].

Les termes sont définis dans le paragraphe suivant :

- **Reproductibilité** : Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.
- **Résolution** : plus petite variation de la grandeur mesurée qui produit une variation perceptible par le capteur.
- **Sensibilité** : paramètre qui exprime la variation du signal de sortie en fonction de la variation du signal d'entrée. Pour une mesure donnée. C'est donc la pente de la tangente à la courbe issue de caractéristique du capteur. La sensibilité est exprimée en Siemens (ou Ohm-1) par ppm, Dans le cas d'un capteur linéaire, la sensibilité du capteur est constante [19].
- **Sélectivité** : aptitude à détecter l'espèce cible à l'exclusion de toute autre.
- **la limite de détection** : concentration minimale détectable en espèce cible, avec une incertitude acceptable, et qui sort significativement du bruit de fond.
- **Réponse du capteur ou dynamique** : C'est la zone qui représente le domaine de réponse du capteur avant saturation.
- **la durée de vie** : période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application) [20].
- **son étendue** ou plage de mesure : variation possible de la grandeur à mesurer définie par une valeur minimale (portée minimale) et une valeur maximale (portée maximale).
- **sa linéarité** : surtout en analogique, les valeurs de sortie sont toujours proportionnelles aux valeurs d'entrée dans toute l'étendue de la mesure.
- **sa précision** : le capteur est d'autant plus exact que les résultats de mesure qu'il indique coïncident avec la valeur vraie (par définition théorique) que l'on cherche à mesurer.
- **sa fidélité** : c'est tenter d'obtenir toujours les mêmes résultats, pour les mêmes détections.
- **sa bande passante** : intervalle de fréquences pour lesquelles la réponse d'un appareil est supérieure à un minimum. Elle est généralement confondue avec la largeur de bande passante qui mesure cet intervalle.
- **la consommation** : puissance absorbée par le capteur en fonctionnement [21].

1.3. Les capteurs chimiques et biochimiques

1.3.1. Définition

Les capteurs chimiques ou biochimiques, quant à eux, sont généralement des systèmes simples, constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique comme représenté en (Figure 1.4). Souvent, les deux fonctions sont intimement liées. Ce dossier ne traitera pas des capteurs utilisant une méthode physique pour la détermination des espèces chimiques [22].

Les avantages principaux des capteurs chimiques sont : leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur faible coût, des temps de réponse relativement courts. Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédé en ligne. Par contre, l'analyse de mélanges complexes nécessite l'emploi d'un grand nombre de capteurs sensibles à l'une ou l'autre espèce [23].

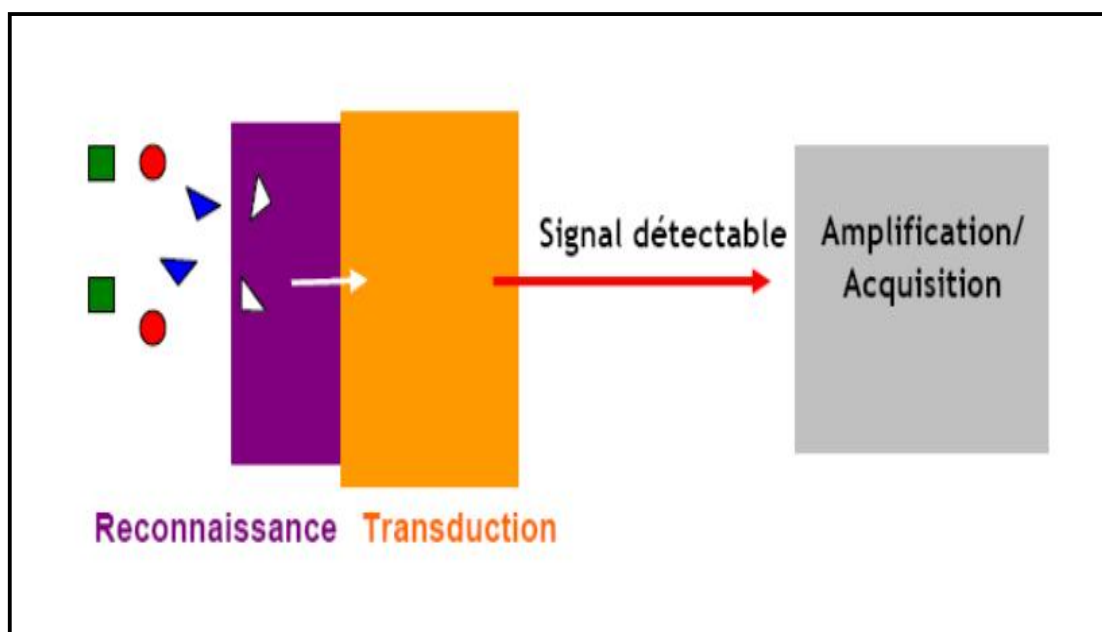


Figure 1.4. principe d'un capteur chimique.

1.3.2. Les couches sensibles

Un capteur chimique repose sur les propriétés d'une couche sensible qui fait preuve de sélectivité, sensibilité et réversibilité. La sélectivité consiste à retenir un seul composé par rapport aux autres composés présents dans le milieu. La sensibilité se traduit par la capacité de la couche à modifier une de ses propriétés en présence de l'analyte. Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et

l'espèce chimique cible [24]. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec une espèce chimique pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Cette dernière est souvent optimisée par dépôt du matériau (cas des oxydes métalliques, polymères) ou par immobilisation du matériau biologique (cas des biorécepteurs) sur la surface du transducteur [25].

1.3.3. Différents types d'interaction entre l'espèce chimique et la partie sensible du capteur chimique

1.3.3.1. Adsorption physique

Les espèces adsorbées à la surface de la structure sont en équilibre grâce aux forces de Van der Waals qui sont faciles à rompre par désorption (lavage par exemple) donc on aura une réversibilité de mesure plus aisée. La variation de la concentration de l'espèce à détecter peut être déterminée par la variation de la capacité du système [26].

1.3.3.2. Adsorption chimique

Le mécanisme d'interaction est une liaison chimique ce qui présente un caractère difficilement réversible. Le capteur sera sélectif puisqu'il pourra reconnaître facilement une espèce ionique de charge et de dimension bien définies. La reconnaissance se traduit par la formation d'un complexe qui peut donner des informations relatives à la structure moléculaire. Un signal électrique sera recueilli par la suite [27].

1.4. Capteurs électrochimiques

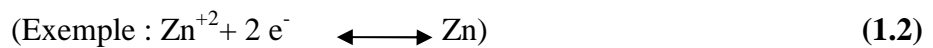
1.4.1. Définitions et notions générales électrochimiques

L'électrochimie, comme son nom l'indique, est le mariage de la chimie et de l'électricité. Cette définition permet de préciser la portée de ses champs d'applications. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les piles, les batteries, les piles à combustibles, les procédés d'électrolyse comme la synthèse chlore-soude ou la préparation de l'aluminium, la galvanoplastie mais également de manière moins évidente la corrosion des métaux. Une analyse plus fine de ces systèmes montre que l'électrochimie pourrait aussi être définie comme la rencontre entre un conducteur électronique, appelé **électrode**, et un conducteur ionique, appelé **électrolyte**.

Cette rencontre entre ces deux milieux a lieu au niveau d'une interface, dite **interface électrochimique** [28].

1.4.1.1. Interface électrode/électrolyte

Dans tous processus électrochimiques, on relève plusieurs types des phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (**conduction électronique**) et d'un électrolyte (**Conduction ionique**). Lors de ce transfert de charge, On assiste à une transformation chimique appelée réaction d'oxydoréduction, ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Comme illustre par la (figure1.5).

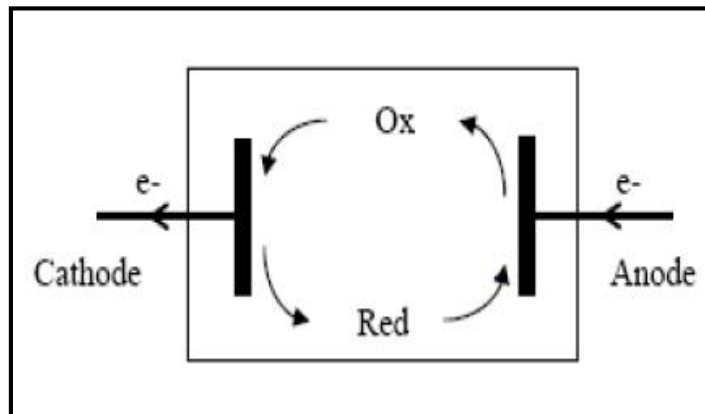


Figure 1.5. Réaction d'oxydoréduction et transport du courant Dans une chaîne électrochimique.

1.4.1.2. Potentiel de Nernst

Nernst a établi une relation thermodynamique entre le potentiel pris par une électrode par rapport à une électrode de référence (ENH) et le rapport des concentrations entre deux espèces réversiblement transformées l'une en l'autre par transfert d'un ou plusieurs électrons.

Ainsi le potentiel de Nernst (redox) est donné par l'équation suivant :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (1.3)$$

Avec E^0 (en Volt) : constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) Caractéristique du système considère ; F constante de Faraday (96500 C /mol) ; n nombre d'électron échangés dans la solution; R constante des gaz parfait = 8,314 j. $\text{K}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$; T températures absolue ; $[\text{Ox}]$ et $[\text{Red}]$ les concentrations des espèces Ox et Red à l'électrode.

Le second terme s'annule quand $[Ox] = [Red]$, ce qui correspond au potentiel de demi-vague.

Celui-ci est donc indépendant de la concentration (dans un milieu et un pH donnés) [29].

Expression simplifiée exprimée en logarithme décimal à température ambiante ($T = 298 \text{ °K}$).

$$E_{\text{éq}} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1.4)$$

1.4.1.3. Généralité sur l'électrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes en direction d'électrolyte et par la suite une réaction électrochimique se produit. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée.

En situation d'électrolyse, Le pôle (-) est appelée cathode tandis le pôle (+) est l'anode.

Selon le sens de circulation conventionnel du courant continu, le courant entre dans un récepteur (appareil consommant du courant électrique) par l'anode. Inversement, c'est par la cathode d'un générateur (appareil produisant de l'électricité) que le courant retourne dans celui-ci (figure 1.6).

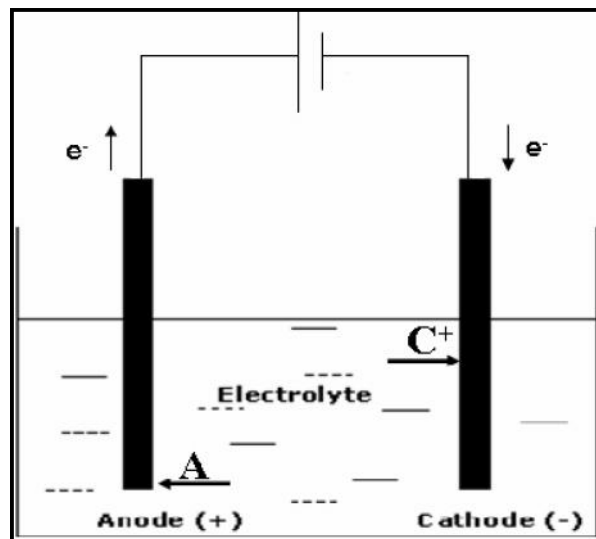


Figure 1.6. Cellule d'électrolyse

Rappel

- **ANODE** = électrode où se produit l'oxydation (oxydation Anodique) ;
- **CATHODE** = électrode où se produit la réduction (réduction cathodique) ;

- **Le courant** circule toujours du + au – (convention des électriciens)
- **Les électrons** circulent en sens inverse.

La cathode se comporte comme un réducteur très puissant; L'anode comme un oxydant très puissant [30].

Remarque importante:

Les électrodes n'ont pas le même signe suivant qu'on fonctionne en pile ou en électrolyseur.

Pile	Anode	
	Cathode	+
Electrolyseur:	Anode	+
	Cathode	

On a toujours :

Anode = oxydation

Cathode = réduction

1.4.1.4. Cinétique électrochimique des réactions aux électrodes

La cinétique des phénomènes d'oxydo-réduction à une électrode est caractérisée par la vitesse d'échange des électrons et mesurée par la densité de courant i traversant l'électrode.

(i : intensité de courant par unité de surface de l'interface électrode-solution).

➤ **Description des phénomènes**

Considérons la réaction électrodes qui peut être décomposées comme en une série d'étapes élémentaires consécutives. Dans ce cas, la vitesse de réaction est contrôlée par la vitesse de l'étape la plus lente qui peut être la vitesse de transport de matière, le transfert électronique hétérogène (qui se produit entre l'oxydant présent à l'électrode et l'électrode dans le cas d'une réaction), les réactions chimiques précédant ou suivants le transfert électronique et d'autres phénomènes de surface (tel que l'adsorption, la désorption).

La réaction la plus simple implique seulement trois phénomènes : le transport de matière de l'espèce électroactive de la solution vers l'électrode, puis le transfert d'électrons (sans adsorption des espèces) et le transport de matière du produit de la réaction vers la solution (figure 1.7).

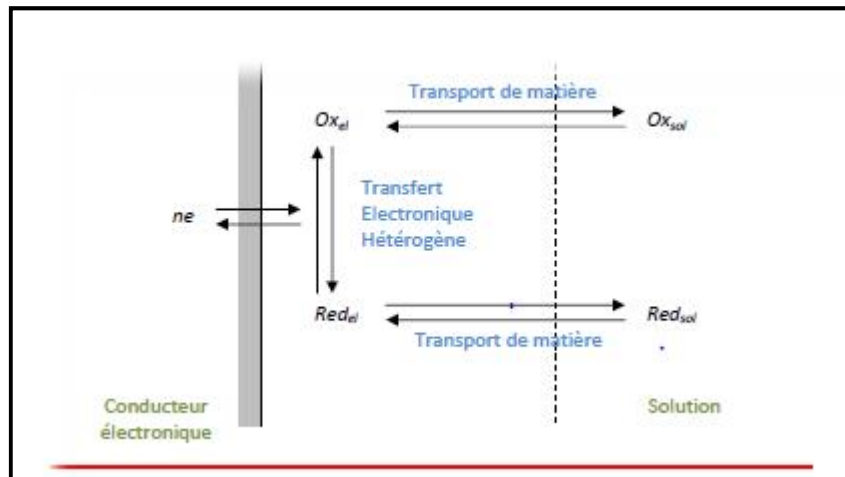


Figure 1.7. Différentes étapes impliquées dans une réaction électrochimique simple.

Il existe trois modes de transport des espèces en solution :

a. La diffusion:

C'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode ;

b. La migration :

C'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;

c. La convection :

C'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution) [31].

1.4.1.5. Courant dans un électrolyte

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est **une étape très importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte**. Une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse constitue un système biphasé. Les deux phases en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges. Ces échanges mettent en jeu des réactions physiques ou chimiques, et peuvent être décrits par différents modèles [32].

a. Courant capacitif (i_c)

Le courant capacitif est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Lorsqu'on applique un échelon de potentiel, la variation du courant capacitif décroît exponentiellement en fonction du temps t .

b. Courant faradique (i_f)

Le courant faradique résulte des réactions d'oxydoréduction des éléments à analyser à l'interface électrode-solution et constitue donc la composante la plus importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus :

- La vitesse de transport de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite) ;
- La vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution ;
- La vitesse des réactions chimiques qui précèdent ou qui suivent le transfert d'électrons.

Ces réactions obéissent à la loi de Faraday : la quantité d'espèces chimiques transformées est directement proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule (éq1.5).

$$Q = nFN = It \quad (1.5)$$

Q est la quantité de charge électrique (en C) et N est le nombre de moles de réactif consommé ou de produit formé (en mol).

La composante faradique est majoritairement due à l'électrolyse de l'eau et à la réduction de l'oxygène [33].

Le courant d'intensité I peut être exprimé par:

$$I = nFA \frac{dN_s}{dt} \quad (1.6)$$

Où :

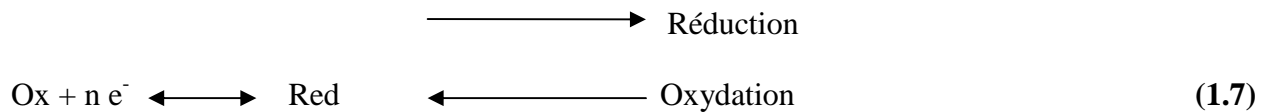
A : c'est l'aire de l'électrode.

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

1.4.2. Différents types de transducteurs électrochimiques utilisés dans la conception des capteurs chimiques

Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité), basés sur des principes différents sont utilisés afin de convertir la reconnaissance en un signal électrique exploitable. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Lors de ce transfert de

charge, on assiste à une transformation chimique (l'oxydo-réduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant (eq1.7).



1.4.2.1. Capteurs conductimétriques

a. Présentation

La conductivité électrique est la capacité d'un corps à faire passer un courant électrique.

Dans le cas d'une solution liquide, ce courant est transporté par des ions (cations ou anions) et la conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i \quad (1.8)$$

Où λ_i et C_i sont respectivement la conductivité et la concentration de l'ion i présent en solution. Globalement, la conductivité dépend des concentrations en solution, de la mobilité et de la valence des ions et de la température.

b. Mesure de la conductivité

Est une technique électrochimique alternative à l'ampérométrie et à la potentiométrie.

La conductivité est déterminée en appliquant un courant électrique alternatif (I) à deux électrodes plongées dans une solution et en mesurant la tension résultante (V). Durant ce processus, les cations migrent vers l'électrode négative, les anions vers l'électrode positive et la solution agit comme conducteur électrique (Figure1.8). Le système électrique est alors régi par la loi d'ohm et la conductivité peut être ainsi estimée grâce à la relation :

$$\sigma = \frac{I}{V} \quad (1.9)$$

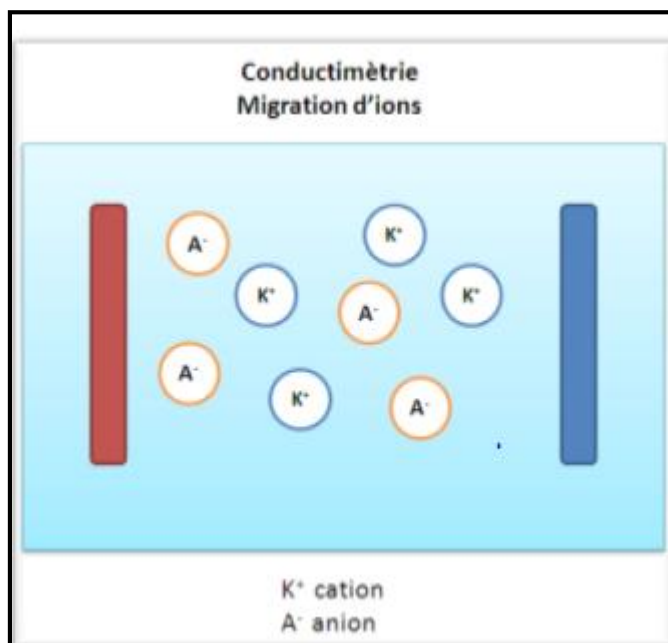


Figure 1.8. Principe d'un capteur conductimétrique.

Les avantages de la transduction conductimétrique sont nombreux : faible coût, simplicité d'utilisation, rapidité. En revanche, c'est une technique de mesure non spécifique car incapable de distinguer les différents types d'ions en phase liquide. Ainsi, elle donne une lecture proportionnelle à l'effet combiné de tous les ions présents en solution.

1.4.2.2. Capteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électroactives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquées entre ces électrodes. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion). L'interaction avec l'analyte peut provoquer une réaction directe ou indirecte de type redox (oxydo-réduction), modifiant l'accumulation de charges au niveau de l'électrode par rapport à une électrode de référence. La performance des capteurs ampérométriques dépend des matériaux d'électrode de travail.

Ce principe de transduction permet de détecter des espèces électrochimiquement actives, oxydantes, ou réductrices en solution. La sélectivité de détection n'est liée qu'à la valeur du potentiel de surtension $E \gg 0$. Les principales électrodes indicatrices (ou électrodes de travail) utilisées sont l'électrode à goutte de mercure, les électrodes métalliques inattaquables (platine, or...), les électrodes en diamant, en carbone vitreux ou en graphite (Figure 1.9).

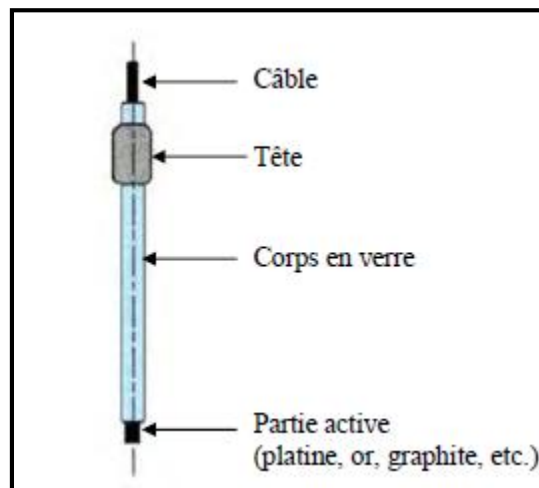


Figure 1.9. Schéma d'un capteur redox

L'ampérométrie est le mode le plus utilisé pour les biocapteurs enzymatiques [6]. De nombreux travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface d'électrode.

1.4.2.3. Capteurs Potentiométriques

Le transducteur potentiométrique détecte une différence de potentiel apparaissant à courant nul entre une électrode ionosensible sélective de mesure (ISE pour Ion Sélective Electrode) et une électrode de référence externe (Figure 1.10). L'électrode de mesure (ISE) est constituée d'une électrode baignant dans une solution de référence interne, séparée de l'électrolyte à analyser par une paroi particulière : la membrane ionique, qui doit posséder des propriétés de conduction ionique ou électronique permettant d'échanger sélectivement les espèces cibles avec l'électrolyte, tout en étant insoluble dans l'eau et étanche. L'égalisation des potentiels électrochimiques de l'espèce échangée dans les solutions internes et externes et la membrane, se traduit par une variation du potentiel électrique interne de l'électrode sensible, proportionnelle au logarithme de l'activité, et dans certaines conditions de la concentration, en analyte (loi de Nernst) [34 ,35].

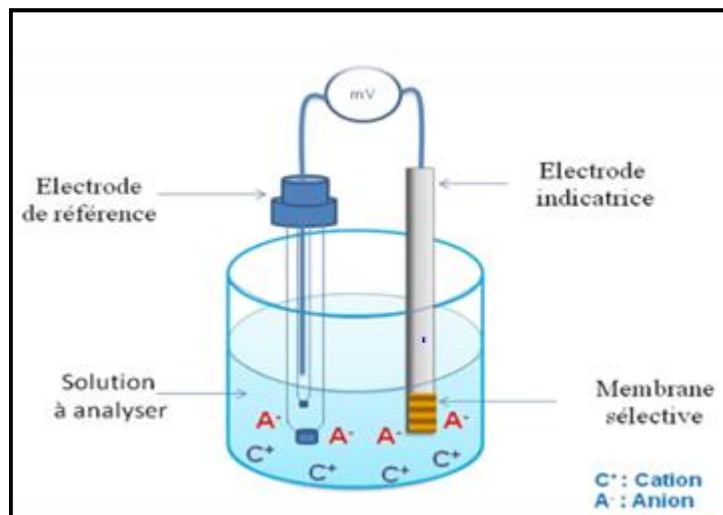


Figure 1.10. Principe du transducteur potentiométrique à ISE.

1.5. Les Métaux lourds

1.5.1. Généralité

Un métal est un élément chimique issu le plus souvent d'un minéral doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. Les métaux lourds sont souvent considérés comme immobiles, mais ce n'est certainement pas toujours le cas. La mobilité dépend des facteurs suivants :

- La spéciation (la forme de la composition physico-chimique de métaux) ;
- La composition du sol ;
- Les conditions du sol, en particulier le pH et le potentiel d'oxydo-réduction.

1.5.2. Influence du pH sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont généralement plus solubles et plus mobiles à pH acide qu'à des pH basiques. En milieu acide, ils se trouvent sous forme d'ions libres, alors qu'une augmentation progressive du pH (donc des concentrations en ions hydroxydes) provoque la formation de complexes métalliques hydroxylés dans l'ordre suivant : M^{2+} , MOH^+ , $M(OH)_2$, $M(OH)^{3-}$ et $M(OH)_4$ (M^{2+} représentant des cations divalents tels que Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+}), le mercure n'augmentant pas sa coordination au-delà du complexe neutre $Hg(OH)_2$. La spéciation des métaux peut également changer considérablement

avec une augmentation de pH et en présence de certains anions. Par exemple, le carbonate et le sulfate, qui sont omniprésents dans l'environnement, précipitent les métaux lourds à des pH alcalins les rendant ainsi indisponibles aux organismes. Par ailleurs, des composés organiques chargés négativement en milieu alcalin peuvent également renforcer la complexations des cations métalliques environnants [35].

1.6. Généralités sur le zinc

1.6.1. Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques du zinc sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 1.1. Propriétés physico-chimiques du zinc [36].

Propriété	Zinc
Couleur	blanc et légèrement bleuâtre et brillant
Rayon atomique (nm)	0,138
Masse molaire (g mol ⁻¹)	136.28
Densité	7.13
Point de fusion °C	419,527
Point d'ébullition (°C)	907
Potentiel standard (V)	- 0,763
Groupe, période, bloc	12, 4, d
Rayon ionique (nm)	0,074

1.6.2. Impact sur l'environnement

L'eau est polluée par le zinc de fait de sa présence en grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles l'une des conséquences est que les fleuves déposent des poudres polluées en zinc sur leurs rives. Ce zinc fait alors croître l'acidité de l'eau.

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes à proximité des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes, le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré cela, les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin tout comme le cuivre, le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité du micro-organisme et le vers de terre.

1.6.3. Domaines d'application

Le développement des utilisations du zinc dans l'industrie est avant tout lié aux propriétés chimiques de ce métal et notamment à son caractère fortement réducteur : protection contre la corrosion, piles alcalines. Par ailleurs, le point de fusion du zinc, relativement bas, permet la réalisation de pièces moulées complexes et fines lorsqu'il est utilisé sous forme d'alliages.

1.6.4. Sources naturelles de zinc

Le zinc et ses composés sont présents naturellement dans la croûte terrestre à des concentrations de l'ordre de 40 à 120 mg/kg dans les roches magmatiques, les sédiments argileux et les schistes.

Les apports naturels de zinc se font principalement par transport éolien de particules du sol, émissions liées aux éruptions volcaniques, génération d'aérosols marins et par émissions suite aux feux de forêts.

1.6.5. Effets du zinc sur la santé

Le zinc est un élément nécessaire à la santé humaine. La carence en zinc provoque une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur et un ralentissement de la cicatrisation des blessures. L'excès de zinc peut être à l'origine de crampes d'estomac, de vomissements ou encore d'anémie. À très haute dose, le pancréas peut être endommagé. De même, le métabolisme des protéines est altéré.

Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent être exposés par le sang ou la consommation de lait [37-39].

1.7. Conclusion

Les capteurs, quel que soit leurs principes et leurs applications, est une place importante dans notre société .leur développement a suivi l'évolution de notre mode de vie et des diverses technologies nécessaire a leur fabrication. Ce sont les interfaces entre le 'monde physique et le monde électrique c'est ainsi que la prise en compte de la sécurité des individus et la protection de l'environnement.

Dans ce travail nous avons présenté, sommairement, comment le zinc se retrouve dans l'environnement. De plus, les conséquences de la pollution due à ce composé seront évoquées.

Enfin. Pour la détection de zinc dans l'eau on utilise les électrodes ion-sélectives (ISE) sont les outils puissants pour surveiller des ions en métal en raison de leur bonne propriété telle que la sélectivité élevée, la bonne précision, le coût bas et la simplicité.

Chapitre 02

NOTIONS ELECTROCHIMIQUES SUR LES TECHNIQUES UTILISEES

2.1. Introduction

L'électrochimie permet d'analyser les liens qui existent entre la chimie et l'électricité. Elle traite des réactions ou interviennent un ou plusieurs électrons, en particulier les réactions d'oxydo-réduction.

Chaque technique électrochimique étant différenciée par le régime de transport diffusionnel (modalités expérimentales employées) [40], nous présenterons seulement les rapports théoriques nécessaires à la compréhension des méthodes utilisées dans ce travail (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance).

2.2. Techniques électrochimiques voltampérométriques

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de cette relation se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie.

La voltampérométrie hydrodynamique et la voltampérométrie cyclique sont deux méthodes électroanalytiques basées sur des mesures dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre), et utilisées à des fins d'analyse pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes, mettent en jeu des perturbations de l'électrode indicatrice constituant en des brusques variations de leurs potentiels ($C = 10^{-3} \text{ mol/l}$).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts: Les méthodes stationnaires et les non stationnaires (dites méthodes transitoires) [41,42].

2.3. Techniques transitoires

Les techniques transitoires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état hors équilibre thermodynamique; sont considérées comme les plus appropriées à l'étude des processus réactionnels en électrochimie. Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué de E en fonction de temps : une impulsion (la chronoampérométrie), un balayage (la voltammétrie) ou une modulation (spectroscopie d'impédance électrochimique SIE). Généralement sont utilisées dans la micro électrolyse dynamique (hors équilibre) [43].

2.3.1. Technique de voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire (Fig.2.1) et est caractérisée par la vitesse de balayage.

$$v = dE / dt \quad (2.1)$$

Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme.

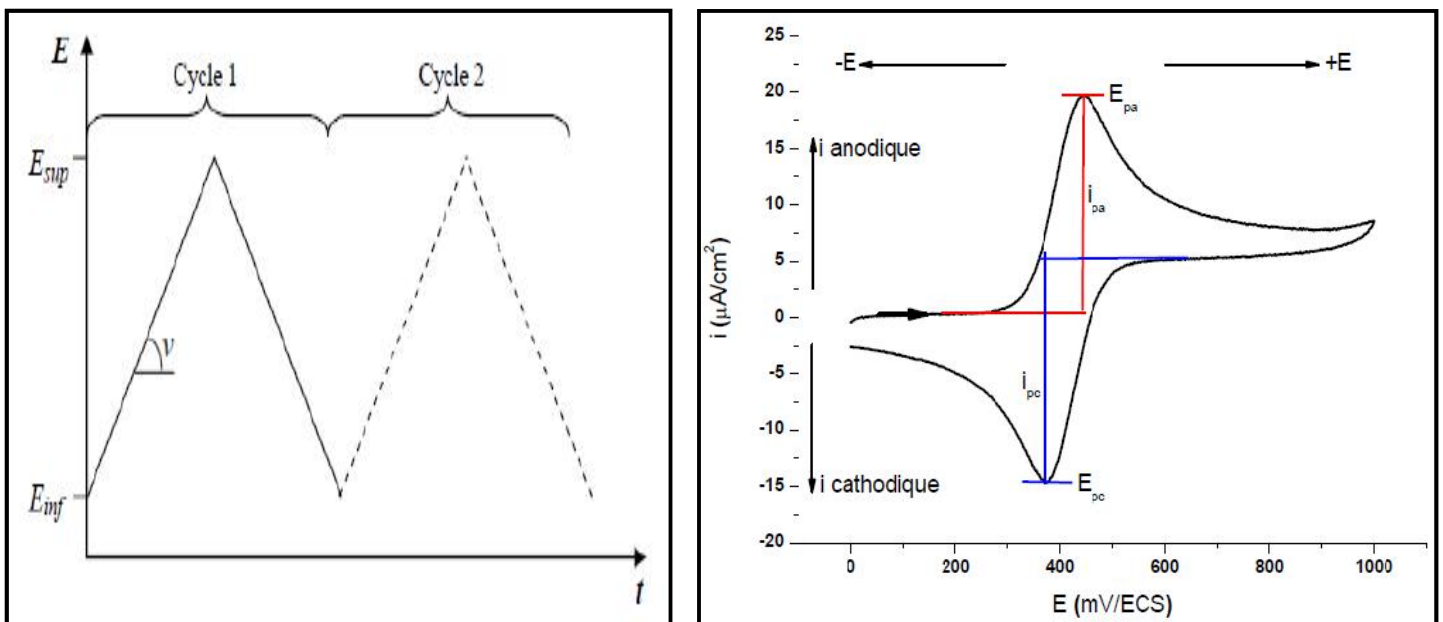


Figure 2.1. Balayage de potentiel, en fonction du temps, appliqué lors d'une voltammétrie cyclique et aspect du voltampérogramme obtenu avec un couple redox Ox/Red réversible.

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_{inf} (potentiel inférieur) et E_{sup} (potentiel supérieur), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme (Fig. 2.2).

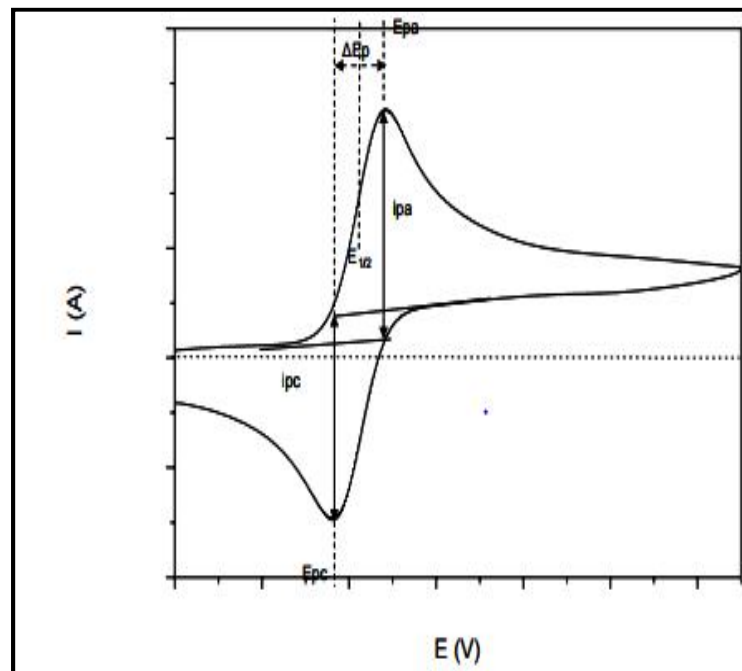


Figure 2.2. voltampérogramme cyclique d'un couple redox.

E_{p_c} , E_{p_a} : potentiels de pics cathodique et anodique.

i_{p_c} , i_{p_a} : courants de pics cathodique et anodique.

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_{p_a} + E_{p_c}) \quad (2.2)$$

$E_{1/2}$: le potentiel de demi-vague

$$E_p = E_{p_a} - E_{p_c} \quad [44] \quad (2.3)$$

Sur la courbe de la (fig2.3), il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation E_{p_a} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation i_{p_a} . Au potentiel du pic de réduction, on mesure le courant faradique i_{p_c} . Le courant faradique est relié à la quantité d'espèce redox mesurée. Pour déterminer la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel $E_{1/2}$ (relation (2.2)) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel, E_p (relation (2.3)), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié. Pour un système redox réversible, $E_p = 0,058/n$ (n étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique mise en jeu). En étudiant la réversibilité du système électrochimique utilisé, on a accès à la cinétique de transfert d'électrons et de transport de matière (diffusion) [45,46].

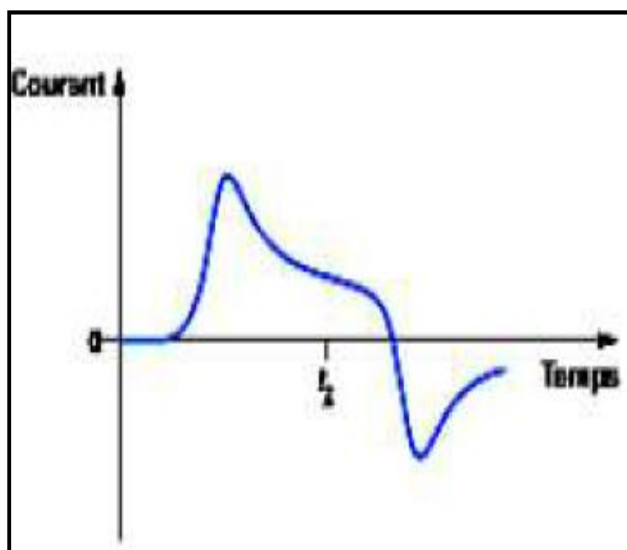


Figure 2.3. Variation du courant en fonction du temps.

2.3.1.1. Principe de voltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. Elle est généralement utilisée pour la caractérisation des mécanismes réactionnels dans lesquels la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu par la substance électroactive. Le

potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (I) fonction du potentiel (E).

$$I = f(E) \quad (2.4)$$

La voltampérométrie permet également d'apprécier le degré de réversibilité du système redox étudié, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée d'une substance électroactive.

On peut envisager d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage de retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de E (en conservant en général la même vitesse de balayage, qui devient) :

$$\text{Pour : } 0 < t < t_0 : E = E_i + v t; \quad (2.5)$$

$$\text{Puis, à : } t > t_0 : E = E_i + v t_0 - v (t - t_0) = (E_i + 2 v t_0) - v t. \quad (2.6)$$

Décrivant ainsi un cycle de potentiel (sur l'intervalle $[E_i ; E_{\text{fin}} = 2vt_0]$), {le voltampérogramme a l'aspect d'un cycle en traçant, non $I = f(t)$, mais $I = f(E)$; ce qui pour un tracé direct, nécessite l'emploi d'un enregistreur XY}[47-49].

2.3.1.2. Composants

En général, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes à quelques minutes. Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes.

La figure (2.4) donne le schéma de base d'un montage expérimentale couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques. Les unités de base d'un tel montage (analyseur voltampérométrique) sont :

- ✓ Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.
Les trois électrodes sont:
 - une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
 - une électrode de référence dont le potentiel est constante et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.

- une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.
- ✓ Un circuit électronique extérieur (potentiostat), au quel sont reliées les trois électrodes, permet l'application précise des fonctions potentielles et la mesure du courant résultant [50].

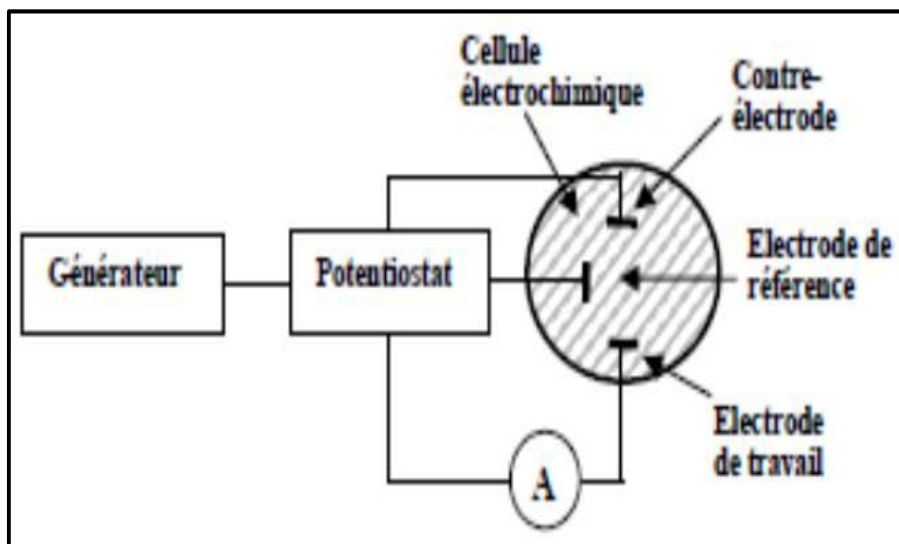


Figure 2.4. dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

2.3.1.3. Avantages de la voltampérométrie cyclique

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

- ❖ La rapidité de mesures.
- ❖ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- ❖ L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- ❖ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- ❖ La possibilité d'étudier des réactions inverses.
- ❖ Les courbes voltampérométriques peuvent aussi être utilisées pour mesurer des paramètres de cinétique : soit de cinétique électrochimique soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique [51].

2.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

2.3.2.1. Généralité

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués des résistances, capacitances et inductances, sources de courant, sources de tension,... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance. Cette impédance est une grandeur complexe que l'on exprime en Ohms (Ω), est calculée à partir des impédances des éléments constitutifs du circuit, Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série (fig2.5).

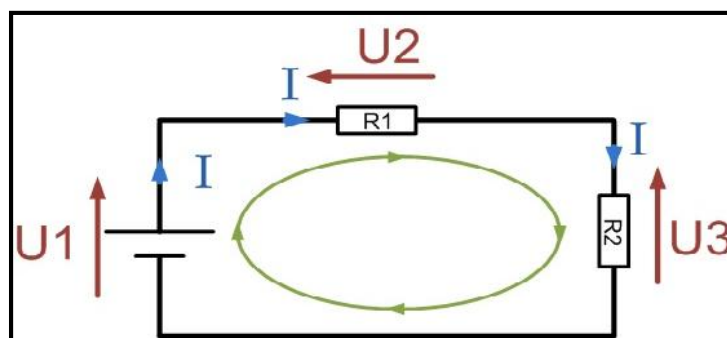


Figure 2.5. Circuit électrique sont placés en série.

L'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation :

$$Z = \sum Z_i \quad (2.5)$$

Où Z_i représente l'impédance de chacune des composantes du circuit.

Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèles fig (2.6).

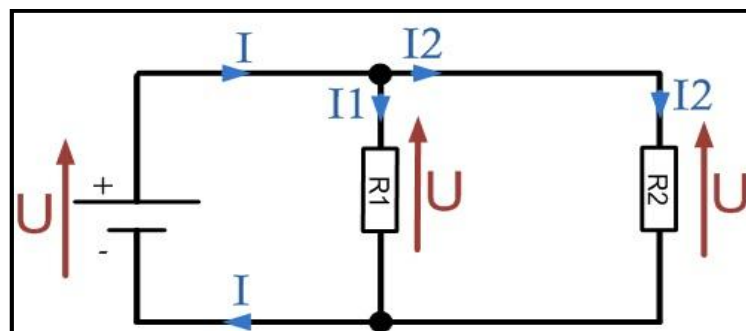


Figure 2.6. Circuit sont placés en parallèles.

L'impédance totale deviendra Alors :

$$Z_{\text{totale}} = \sum^{-1} / z_i \quad [52] \quad (2.6)$$

2.3.2.2. Conditions d'utilisation 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 (Fig 2.7). 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 [53,54].

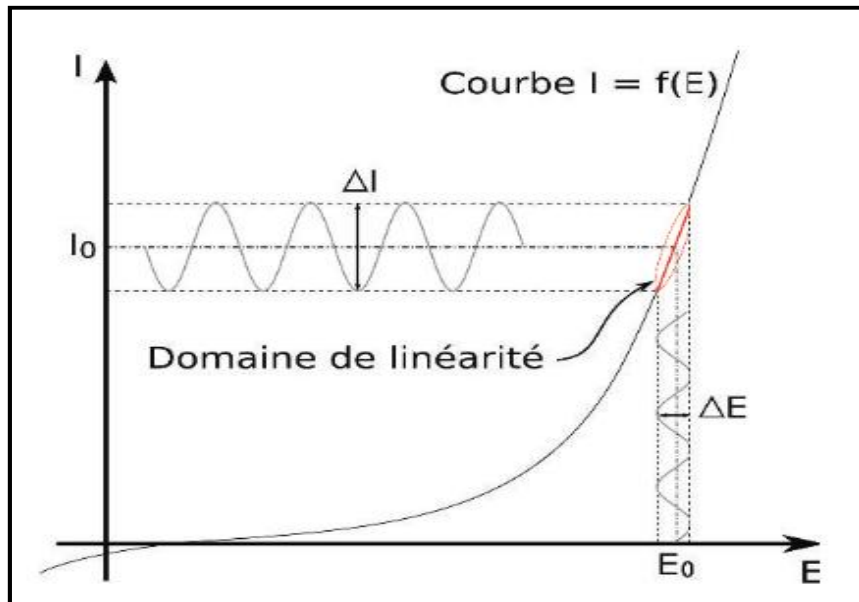


Figure 2.7. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation.

2.3.2.3. Calcul de l'impédance électrochimique

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 par analyse du système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour ce la 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 [54].

Le calcul d'impédance est une généralisation de la loi d'Ohm dans l'étude des circuits en courant alternatif.

La loi d'ohm $R=E/I$ (2.7)

-la résistance électrique c'est le rapport entre la tension E et le courant I

Alors l'impédance $Z=U/I$ (2.8)

Tel que U , représentant la tension et exprimé en voltes(V) et I , représentant le courant électrique exprime en ampère(A).

2.3.2.4. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires [20]. Le signal appliqué est de la forme $X(t)=A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $Y(t)=B \sin(\omega t+\theta)$ avec f une fréquence, une pulsation $\omega=2\pi f$ et un déphasage θ .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport $Z(\omega)=\Delta E(\omega)/\Delta I(\omega)$ (Fig2.8), en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est une perturbation à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 [55,56].

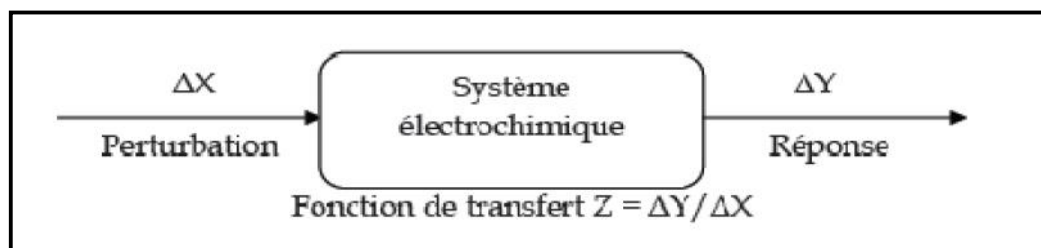


Figure 2.8.Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique

2.3.2.5. Description mathématique et représentation graphique

Au laboratoire, on n'a pas à calculer l'impédance. Tout le traitement mathématique est invisible à l'expérimentateur. Le logiciel d'acquisition s'occupe de transformer la fonction sinusoïdale du potentiel d'entrée (notée E(t)) et la fonction sinusoïdale du courant de sortie (notée I(t)) en valeur d'impédance. Nos résultats sont directement portés en graphique selon l'une ou l'autre des représentations usuelles de la SIE (Nyquist et Bode).

La définition mathématique de l'impédance est le rapport des transformées de Laplace du potentiel (signal d'entrée E(t) devient E(s) après la transformée : (E(t))=E(s) et du courant (I(t))=I(s)

$$Z(s)=E(s)/I(s) \tag{2.9}$$

Où $s = i \omega$ et $i=\sqrt{-1}$ par définition et ω est la fréquence angulaire. L'impédance est un nombre complexe. Pour aborder les représentations graphiques de l'impédance, il faut réécrire la formule (2.9) en fonction de sa composante réelle a et imaginaire b et selon la fréquence angulaire ω .

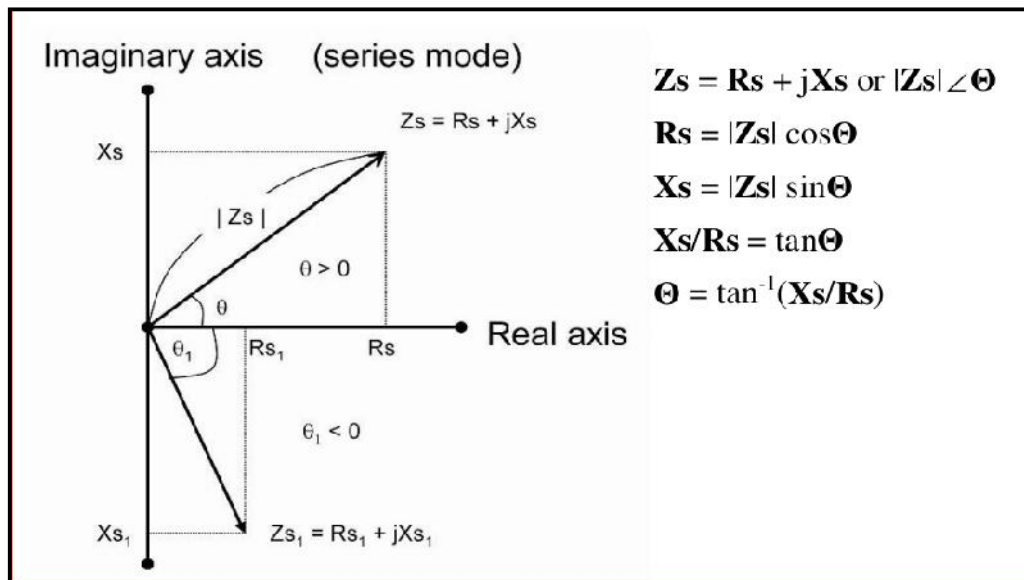


Figure 2.9. Description mathématique d'impédance.

$$Z(i\omega)=a+bi \tag{2.10}$$

C'est sur cette formule que se base le diagramme de Nyquist (b vs a) souvent utilisé pour présenter les résultats d'impédance. Ensuite, on peut représenter l'impédance Z comme un vecteur fixe dont

les deux composantes, a et b, tournent à une fréquence angulaire de ω au cours du déroulement de l'expérience. A une fréquence donnée, le module $|Z|$ et son angle de phase (ou son argument, φ) peuvent être calculés à partir des équations suivantes :

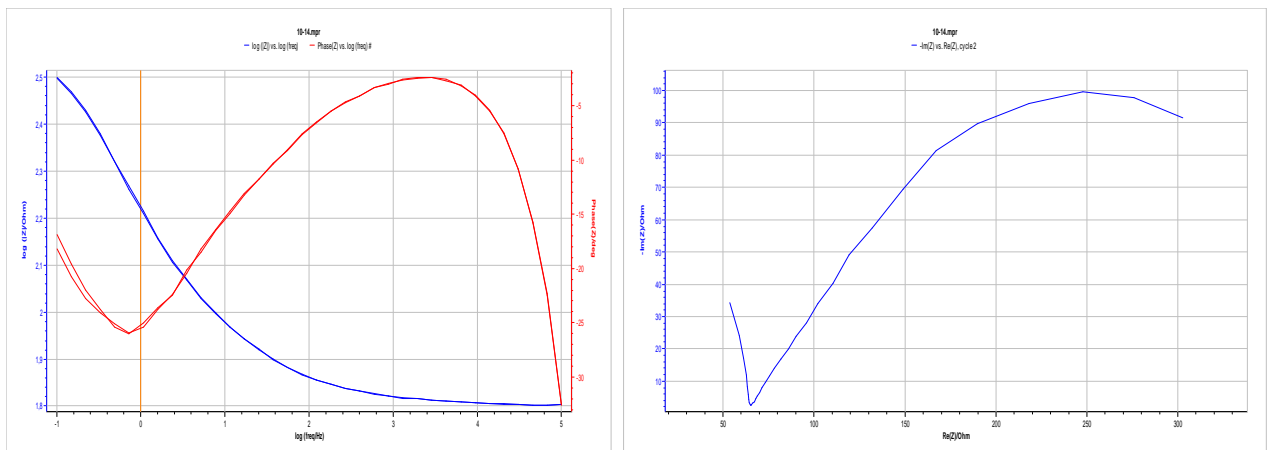
$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (2.11)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{a}{b}\right) \quad (2.12)$$

La formule (2.10) peut donc être réécrite de la façon la façon suivante:

$$Z(i\omega) = z \exp(i\varphi) = z \cos \varphi + i z \sin \varphi \quad (2.13)$$

Cette façon d'écrire l'impédance renvoie à sa représentation par les graphiques de Bode (figure 2.10 (a, b)) [57,58].



a) Diagramme de Nyquist

b) Diagramme de Bode

Figure 2.11 (a, b). Représentation graphique des diagrammes de Nyquist et de Bode.

2.3.2.6. Analyse des spectres d'impédances

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes Nyquist ou de Bode des grandeurs physiques représentatives ; ceci peut-être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit équivalent composé d'un certains nombres d'éléments simples tels que la résistance de transfert, la capacité de double couche...etc. Lorsque l'espèce à détecter se fait piégée par la couche sensible, l'impédance électrique de cette couche s'en trouve modifiée et c'est à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique qu'on met en évidence la sensibilité de la membrane et l'affinité de l'ionophore vis-à-vis de l'ion à détecter.

a. Sensibilité

Toute mesure de grandeur physique, chimique, biologique, par un système de détection sont soumise à des facteurs d'influence qui viennent perturber la réponse du capteur. Dans ces conditions, il est nécessaire de s'affranchir, autant que faire se peut, des perturbations engendrées par ces grandeurs. C'est pour cela que l'instrumentation de mesure fait appel à des circuits complexes et notamment, des circuits différentiels qui permettent d'éliminer les effets indésirables tel que ceux de la température, de la lumière, etc.

En outre, dans le cas des capteurs chimiques, la sensibilité et la sélectivité du capteur dépendent fortement des propriétés de la couche sensible.

b. Limite de détection

La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée avec une incertitude acceptable.

c. Détermination du taux de recouvrement de l'électrode à base de graphite

Le taux de recouvrement est un facteur important dans l'élaboration et la fonctionnalisation des électrodes modifiées, en effet dans le but d'évaluer ce taux, nous avons effectué des mesures d'impédance de l'électrode avant et après fonctionnalisation c'est-à-dire (électrode de graphite nu et électrode modifiée avec l'ionophore).

$$\phi = 1 - \frac{R_t \text{ graphite nu}}{R_t \text{ electrode modifiée}} \quad (2.14)$$

R_t : Résistance de transfert de charge du graphite nu ;

R_t : Résistance de transfert de charge de l'électrode modifiée [59].

2.3.2.7. Impédance de la double couche

Une double couche se forme à l'interface électrode/électrolyte. 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. L'impédance d'un condensateur d'une capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Avec, } C = \epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (2.15)$$

Où C est la capacité, ϵ la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique [60,61].

2.3.2.8. Exploitation des résultats

Les courbes obtenues lors des mesures d'impédance peuvent être représentées sous la forme de tracé de Nyquist ou tracé de Bode. Le premier représente le tracé dans le plan complexe, c'est-à-dire l'opposé de la partie imaginaire de Z ($-\text{Im}(Z)$) en fonction de sa partie réelle ($\text{Re}(Z)$) (eq2.13). Le tracé de Bode, représente la phase () en fonction du logarithme de la fréquence ($\log(f)$).

Pour la modélisation des courbes obtenues par impédance, un circuit électrique équivalent est utilisé comme model. Le tableau2.1 présente la liste des éléments de circuit, avec leur symbole, la relation donnant le courant en fonction du potentiel, et l'impédance.

Tableau 2.1: Liste des éléments de circuit, leur symbole, la relation liant le courant, le potentiel et l'impédance [62].

Composant	Symbole	$E = f(I)$	Impédance
Résistance	R	$E = I R$	$Z = R$
Capacitance	C	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j \omega C$
Inductance	L	$E = L di/dt$	$Z = j \omega L$
« Warburg »	W		$Z = 1 / Y_0 \frac{1}{\sqrt{j\omega}}$
CPE (Constant Phase Élément)	Q		$(j\omega)^{-1} / Y_0$

Le circuit simple utilisé pour la modélisation des courbes d'impédance obtenues à partir des voltammogrammes caractéristiques des catalyseurs étudiés est le suivant (avec les symboles présentés ci-dessus) :

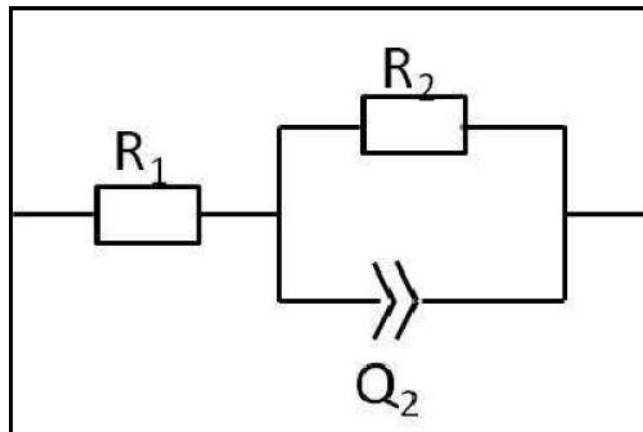


Figure 2.12. Schéma du circuit élémentaire pour la modélisation des courbes d'impédance.

Les courbes d'impédance obtenues lors de la réaction de réduction du dioxygène sur les catalyseurs ont été modélisées grâce à un circuit présenté ci-dessous, appelé circuit de Randles.

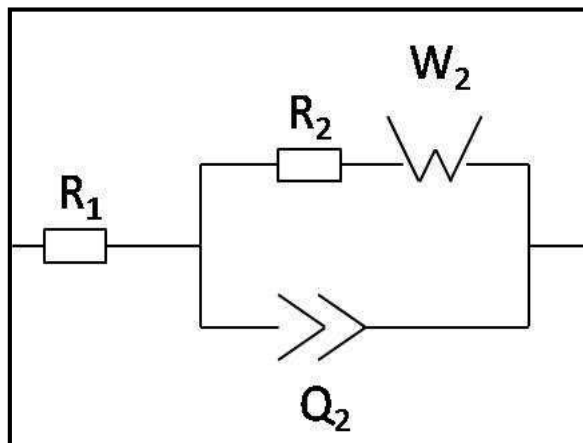


Figure 2.13. Schéma du circuit élémentaire pour la modélisation des courbes d'impédance

Ces circuits permettent de déterminer les valeurs de résistance du système (R_1), de capacitance (C_2 , à partir de Q_2 et/ou W_2) et de résistance de transfert de charge (R_2).

2.3.2.9. Avantages de la méthode

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

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

- La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la, corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques [63].

2.4. Conclusion

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 décrites 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 03

PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les méthodes et appareillages utilisés au cours de ce travail de mémoire. La première partie est décrite : les matériels électrochimiques, de synthèse, et l'ensemble des techniques électrochimique utilisés. Dans La deuxième partie est basée sur la détection des ions Zn^{2+} en utilisant une électrode de graphite modifiée avec un dépôt d'une membrane polymérique sensible aux ions Zn^{2+} . Cette partie basée sur l'élaboration d'un capteur chimique avec une modification d'électrode de graphite par une membrane composée de : (1% (ionophore), 33% (PVC), 67% (DBP) ,1.5ml de THF).

3.2. Matériels et méthodes

3.2.1. Appareillage et mesures

- ❖ Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante au moyen d'un Potentiostat/galvanostat 1A /46V de type SP-300 piloté par un logiciel de travail Ec-Lab

« Figure 3.1 ».



Figure 3.1. potentiostat/galvanostat (PG) utilisé pour l'analyse électrochimique.

3.2.2. La cellule électrochimique à trois électrodes

- ❖ Les expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique et la voltamétrie cyclique sont réalisées dans une cellule électrochimique en verre d'une capacité de 25 ml. Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes, composée d'une électrode de travail (ET), d'une électrode de référence au calomel (ER) et d'une contre électrode de platine « **figure3.2** ».

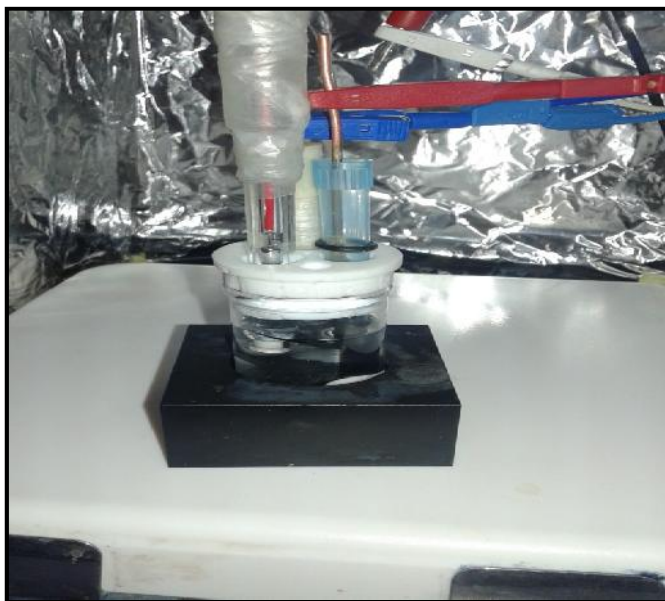


Figure 3.2. Cellule électrochimique à trois électrodes.

3.3. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Toutes les expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique, et la voltamétrie cyclique, ont été réalisées avec un analyseur auquel la cellule électrochimique, placée dans une cage de Faraday. L'enregistrement des courbes intensités –potentiel est effectué par le système de mesures l'appareillage permettant d'effectuer ces mesures est constitué d'une cellule comprenant trois électrodes connectées à l'EC-LAB. Les électrodes sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type SP-300 piloté par un micro-ordinateur. Ce potentiostat-galvanostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa et on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimiques utilisées à savoir la voltampérométrie cyclique et l'impédance électrochimique. La figure 3.3 illustre ce montage expérimental.

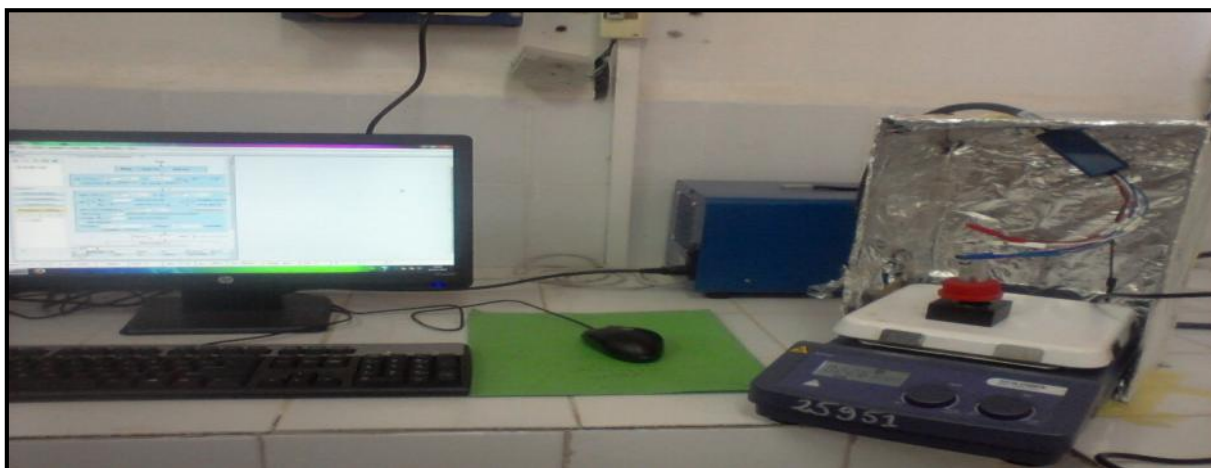


Figure 3.3.Dispositif de mesure électrochimique.

Le montage illustré ci-dessus est composé d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes (figure 3.3).

- **Electrode de travail (ET)**

Est l'électrode où les analytes réagissent et la demi-réaction d'intérêt se produit. Le transfert d'électron dû à la réaction se déroule à la surface de l'électrode de travail. Dans ce travail est une électrode de graphite de diamètre de 3mm, attachée à une tige « **Figure3.4** ».



Figure 3.4. Electrode de graphite.

✓ **Nettoyage de la surface d'électrode de graphite:**

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la surface de l'électrode est polie avant et après chaque dépôt. Le nettoyage est une étape la plus importante. L'électrode de graphite est nettoyée par polissage à l'aide du papier abrasif de faible granulométrie. Elle est ensuite rincée avec l'eau distillée puis avec l'acétone pendant 10 minutes puis en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 , et de 1/3 d'eau oxygénée, H_2O_2 . Le mélange est très exothermique. L'échantillon est laissé 4 minutes dans cette solution. L'échantillon est ensuite récupéré et abondamment rincé avec de l'eau distillée.

• **Électrode de référence(ER)**

L'électrode de référence est une demi-cellule d'un système dont le potentiel doit être connu et constant. Le potentiel d'une électrode particulière (demi-cellule) a été assigné arbitrairement à une valeur de zéro volt à toutes températures. Cette électrode est l'électrode standard à hydrogène (ESH). Il n'est cependant pas pratique de l'utiliser comme électrode de référence et deux autres électrodes sont couramment utilisées, l'électrode au calomel saturé (ECS) et l'électrode d'argent/chlorure d'argent ($Ag/AgCl$). Ces deux électrodes utilisent des solides et des solutions ioniques (généralement saturées). L'électrode au calomel saturée est constituée de mercure liquide dans une solution saturée de chlorure de mercure (calomel) et de chlorure de potassium et elle est connectée à la solution à analyser par un pont salin [64].

• **Contre électrode**

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine.

• **La cage faradique**

Une cage de Faraday est une enceinte utilisée pour protéger des nuisances électriques et subsidiairement électromagnétiques extérieures ou inversement empêcher un appareillage de polluer son environnement.

• **Electrolyte support**

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par l'électrolyte support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité. L'électrolyte support est un sel ajouté en grande quantité dans une solution pour rendre négligeable le courant de migration des espèces électroactives étudiées. Il permet de maintenir la force ionique constante ce qui rend

pratiquement constantes les coefficients d'activité des espèces participantes à la réaction de l'espèce électroactive et rend par conséquent sa participation au courant de migration négligeable .

- **L'agitation de la solution**

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

3.4. Produit chimiques et solutions

Les composés chimiques utilisés au cours de notre travail illustré dans le « **tableau3.1** ».

Tableau 3.1. Liste des produits utilisés au cours de cette étude.

Sels de fond	Acide citrique (C ₇ H ₈ O ₇), sodium phosphate dibasique (Na ₂ PO ₄ , H ₂ O)
Analytes	déchlorure de zinc (ZnCl ₂)
Ionophores	Benzo18-Crown6 (C ₁₆ H ₂₄ O ₆)
Solvants	Tetrahydrofuranne (THF)
Polymère	Polyvinyle chlorure (PVC)
Plastifiant	dibutylphthalate (DBP)

3.5. PROCEDURES EXPERIMENTALES

3.5.1. Détection du zinc par une électrode de graphite

3.5.1.1. Composition de membrane

La membrane peut être étudiée dans un certain nombre de façons différentes, nous pouvons commencer notre étude de la structure et la fonction en examinant comment la membrane est construite, sa composition est :

➤ **ionophore :**

Nom commun: benzo-18-crown-6

Formule ($C_{16}H_{24}O_6$)

Composition: C (61.52%), H (7.74%), O (30.73%)

Masse moléculaire: 312.358 g/mol

Les éthers crowns sont des composés chimiques hétérocycliques. Ces molécules possèdent une très bonne sélectivité vis-à-vis pour les ions métalliques [65,66]. Nous considérons le crown comme un ionophore sélectif pour les ions du zinc [67,68].

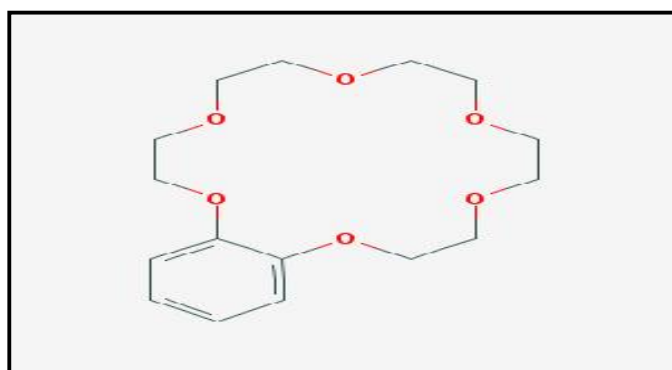


Figure 3.5. benzo-18-crown-6 ($C_{16}H_{24}O_6$).

➤ **PVC :**

Le chlorure de polyvinyle est la matrice la plus communément utilisée, est un polymère thermoplastique, connu généralement sous le nom de PVC. De formule $(CH_2-CHCl)_n$, il est obtenu par polymérisation du monomère de chlorure de vinyle, $CH_2=CHCl$. Il est très soluble dans le THF [69]. Le PVC présente de bonnes performances acoustiques et thermiques. Le PVC que nous

avons utilisé dans ce travail dans le domaine des capteurs et électrodes modifiée est d'un intérêt réel, ils offrent beaucoup d'avantages pour la technologie des capteurs chimiques [70].

➤ **DBP :**

Le phtalate de dibutyle (nommé couramment DBP) est un composé qui est introduit dans la matrice du polymère de base afin d'augmenter la distance entre les molécules du polymère et réduire ainsi l'intensité des forces intermoléculaires qui existent entre les chaînes du polymère.

Le résultat de l'addition d'un plastifiant à un polymère est une diminution de sa rigidité d'où la possibilité d'obtention de films flexibles. Il est également employé comme additif pour les adhésifs ou les encres d'impressions. Il est soluble dans différents solvants organiques, par exemple dans l'éthanol, l'éther diéthylique et le benzène [71].

➤ **THF :**

Le tétrahydrofurane (anciennement tétrahydrofuranne) ou 1,4-époxybutane ou oxacyclopentane ou encore oxyde de tétraméthylène, appelé souvent plus simplement THF, est un composé organique hétérocyclique. C'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne. Il a une température d'ébullition plus grande que la plupart des éthers ($T_{eb} = 66\text{ °C}$). Il est narcotique et toxique. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau [72].

3.5.1.2. Préparation de la membrane

Après avoir optimisé les différents protocoles de mise en œuvre du capteur sensible aux ions Zn^{+2} , nous avons préparé la membrane polymérique en mélangeant respectivement les proportions de 1% benzo-18-Crown- 6 (ionophore), 33% chlorure de polyvinyle (PVC), 67% dibutylphtalate (DBP) ensuite le mélange est dilué dans 1.5ml de THF.

3.5.1.3. Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode

La méthode se fait par deux étapes, la première c'est l'immersion horizontale de l'électrode de travail dans la membrane préparée. La deuxième étape consiste à sécher l'électrode à l'air libre pendant 15 à 20 min avant de l'utiliser.

3.5.1.4. Préparation de l'électrolyte (solution tampon)

Dans cette partie nous avons préparé une solution tampon phosphate (PBS), en mélangeant des solutions de l'acide citrique à 0.5 mol.L^{-1} (soit 105.07g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sec par litre) et de sodium phosphate dibasique à 0.5 mol.L^{-1} (soit 88.99g de Na_2PO_4 sec par litre). Le volume utilisé de chaque solution de ses deux sels de fonds permet d'obtenir une gamme de pH varié (2.2-8) comme le montre dans le tableau suivant :

Tableau 3.2. Solution tampon à différentes pH

PH	Na_2HPO_4 à 0,50M	Acide citrique à 0,50M
2.2	8 ml	196 ml
3	82.2ml	158.9ml
4	154.2ml	122.9ml
5	206ml	97ml
6	252.6ml	73.7ml
7	329.4ml	35.3ml
8	389ml	5.5ml

- **Optimisation de pH**

Pour atteindre un pH optimale.que nous doit travailler, en commençant par une préparation d'une solution de chlorure de zinc de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Se fait par l'étude des voltampérogrammes obtenus au cours de l'élaboration de ceux-ci « **figure3.6** ».L'étude se fait notamment par la mesure de l'intensité maximale à partir des pics de réductions et en trace l'intensité I_{max} en fonction de pH « **figure3.7** ». Cette étude à été réalisée en faisant introduire cette solution dans la cellule de mesure avec une vitesse de balayage 50mV.s^{-1} .

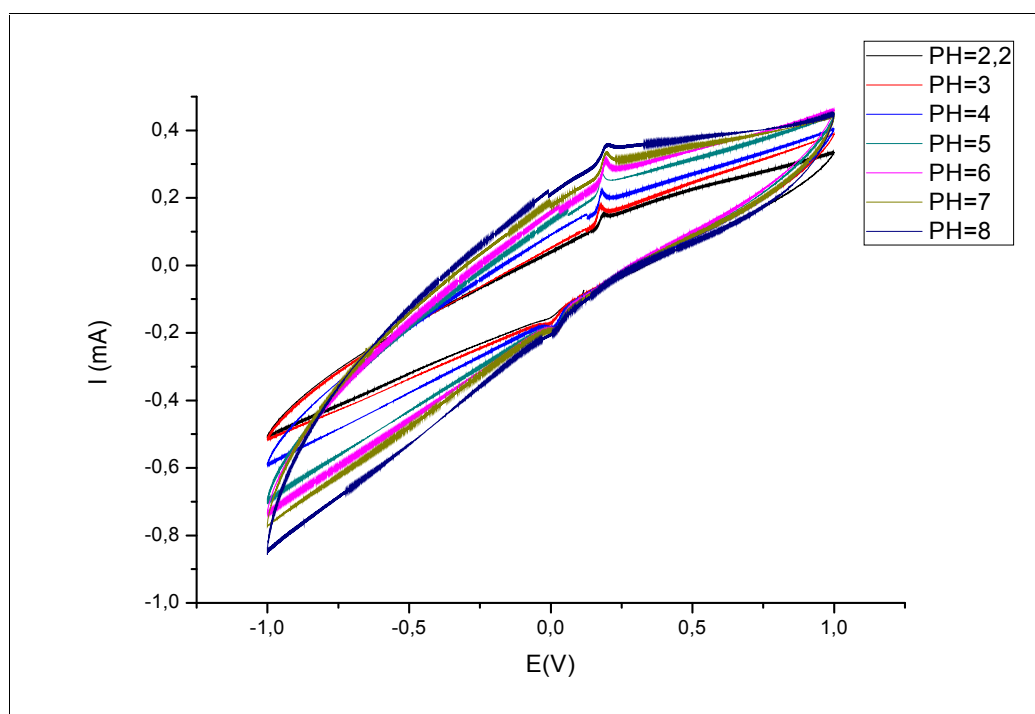


Figure 3.6. Effet de pH sur la sensibilité de détection dans une solution tampon PBS 0.1M.

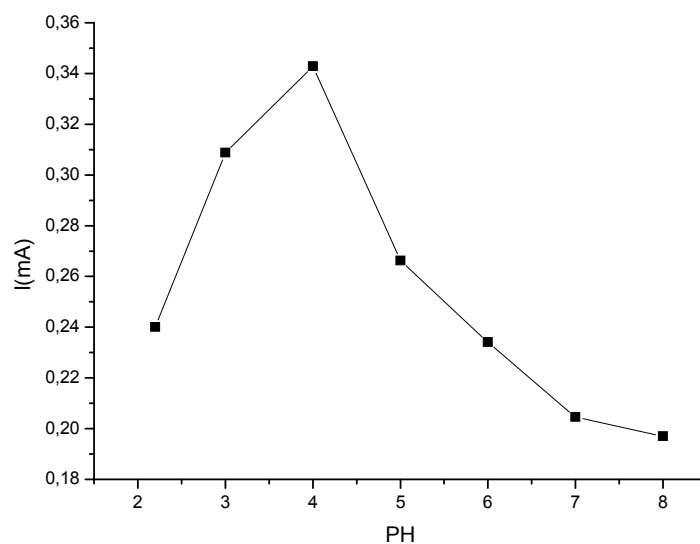


Figure 3.7. Dépendance de l'intensité du capteur sur les mesures de pH ont été effectuées en utilisant 0.034g de chlorure de zinc dans un tampon phosphate(PBS) 0.1 M.

L'effet de pH sur la sensibilité de détection indique un passage d'un courant de migration maximale. Donc L'intensité maximale des pics est observée à PH optimal (PH=4) « **figure3.7** » cette résultat est dans l'ordre que ceux de la littérature [73,74].

3.5.1.5. Préparation des échantillons

La solution mère du chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) a été préparée à une concentration de 10^{-1} mol.L⁻¹ (0.34g du chlorure de zinc dissous dans un volume de 25 ml de PBS à PH 4).

Différentes concentrations du chlorure de Zinc entre 10^{-1} jusqu'à 10^{-14} mol/l ont été préparées dans une solution tampon PBS par dilution. « **Figure3.8.** ».



Figure 3.8.préparation des solutions du chlorure de Zinc à différents concentrations dans une solution tampon de PBS à PH 4.

3.6. Caractérisations par méthodes électrochimiques

Deux techniques électrochimiques sont être comparées pour déterminer les caractérisations électrochimiques (Sensibilité, linéarité, la limite de détection ...), par voltammétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).

3.6.1. Caractérisation par voltamétrie cyclique

Après l'optimisation du pH et l'injection successive des concentrations de l'analyte Cl_2Zn (10^{-1} mol.L⁻¹ jusqu'à 10^{-14} mol.L⁻¹) dans la cellule de mesure, les résultats obtenus sont représentés dans un voltamogramme « **figure3.9** ».

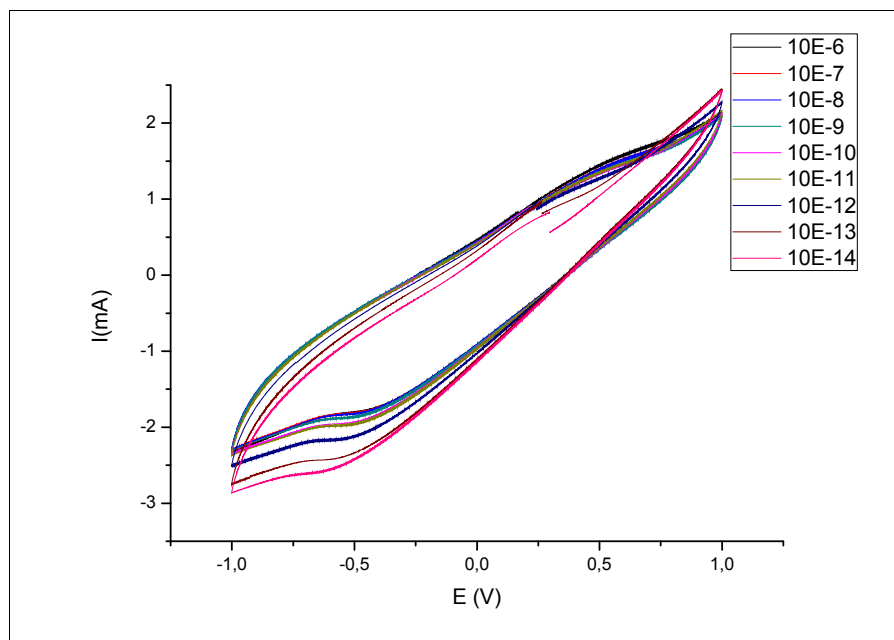


Figure 3.9. Influence de l'injection de différentes concentrations de chlorure de zinc sur les voltammogrammes pour une électrode de graphite modifiée avec membrane. Mesures effectuées dans la solution tampon (0.1M, pH 4) entre -1V et 1V. Vitesse de balayage de 50 Mv.s⁻¹.

L'injection de zinc dans la cellule électrochimique a créé un changement des voltammogrammes de l'électrode modifiée par le dépôt de membrane polymérique. En effet un déplacement des pics du courant de réduction a été observé dans la « **Figure 3.9** ». Le déplacement des sommets des pics du courant de réduction du à la relation linéaire entre les pics cathodiques et la concentration de zinc dans la gamme de [10^{-14} - 10^{-9} mol. l⁻¹], cela est vérifiée par la courbe de calibration « **figure3.10** ». L'équation de régression linéaire et le coefficient de corrélation sont les suivants :

$$I = -0.11 \times \log [\text{Zn}^{2+}] + 0.76; R^2 = 0.981 \quad (3.1)$$

D'après la **figure 3.10** on voit que le pic I_{pc} montre un meilleur coefficient de corrélation et une basse limite de détection égale 10^{-9} mol. l⁻¹ en raison de la cinétique de la réaction des ions de zinc. Les valeurs de courant de l'état d'équilibre ont été augmentées de façon linéaire avec la concentration de zinc jusqu'à 10^{-14} mol.L⁻¹. Avec un coefficient de corrélation de 0,981 et une sensibilité égale 0.11 mA / V. Ces résultats indiquent que le capteur est plus sensible aux ions Zn^{2+} .

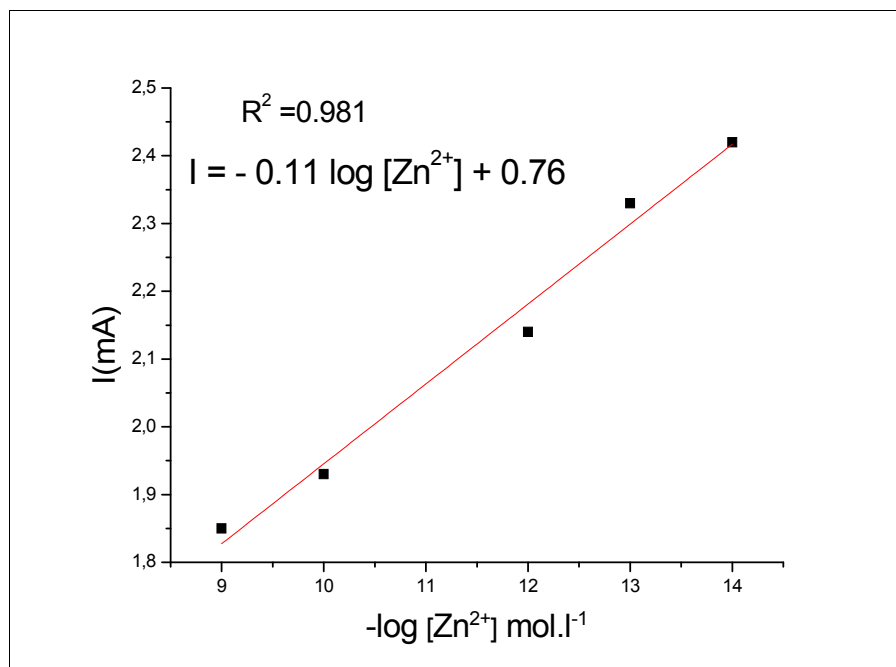


Figure 3.10. Courbe de calibration ($I = f(-\text{Log} [\text{Zn}^{2+}])$)

3.6.2. Caractérisations par spectroscopie d'impédance

3.6.2.1. Analyse des spectres d'impédance

Pour les mesures d'impédance, l'appareil de potentiostat-galvanostat sert à la fois à générer le signal sinusoïdal avec l'amplitude et la fréquence désirées et à extraire les parties réelles et imaginaires d'impédance du système étudié sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 mHz « **figure 3.11** ».

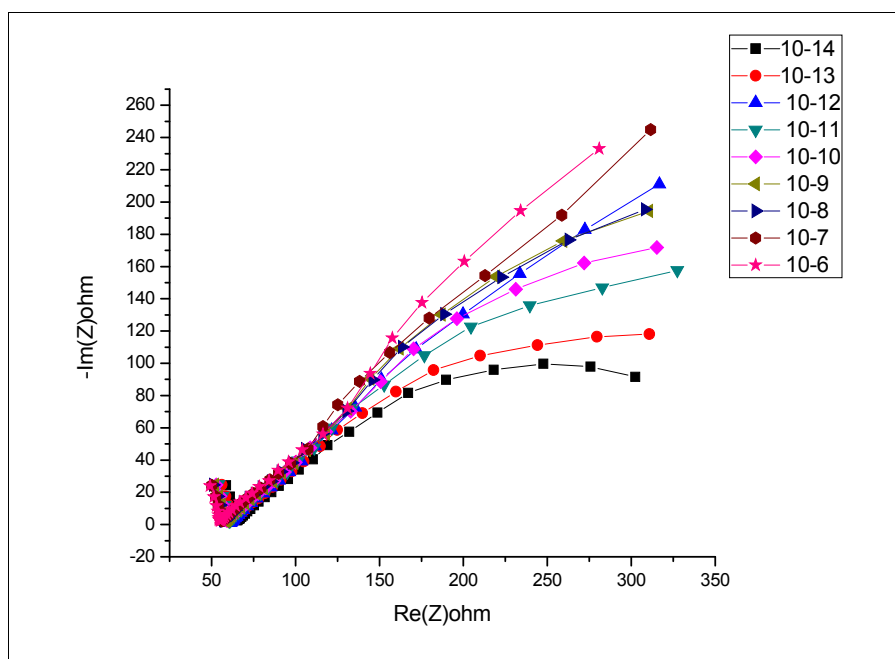


Figure 3.11. Evolution des spectres d'impédance des ions Zn(II) à différentes concentrations. Electrolyte support PBS 0,1M, pH 4

La figure 3.11 représente les diagrammes d'impédance montrant, vers les hautes fréquences, un arc de cercle correspondant au transfert de charge et vers les faibles fréquences une droite linéaire, correspondant au processus diffusif. A partir de ce diagramme on peut déterminer la résistance de l'électrolyte R_e par la première intersection de demi-cercle avec l'axe des réels, et la résistance de membrane, elle, est donnée par l'intersection de deuxième point du demi-cercle.

3.6.2.2. Modélisation électrique

Pour analyser ces résultats expérimentaux, nous avons conservés le circuit de Randles relatif aux phénomènes de l'interface graphite /solution et la capacité de double couche a été remplacée par un élément à phase constante CPE, qui traduit la non-linéarité et la dépendance en fréquence des impédances qui se présentent sous la forme suivante :

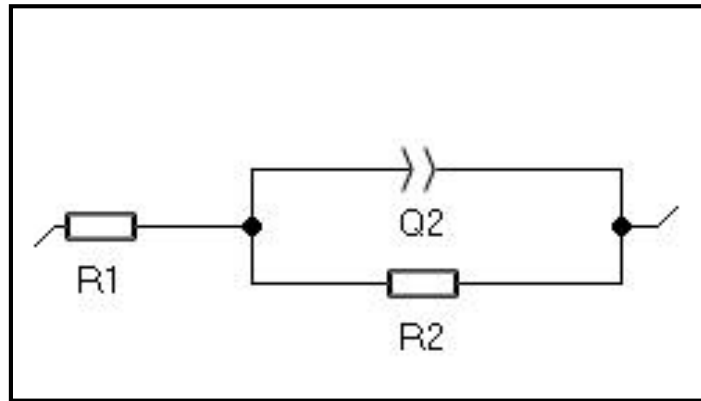


Figure 3.12. Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance.

Où R_s représente la résistance de la solution (R_1 correspond à la valeur sur l'axe $Z_{\text{réel}}$ du premier point du demi-cercle), R_m celle de la couche, CPE l'élément de phase constante (capacité de la couche sensible).

La valeur de la capacité de double-couche est obtenue par l'équation (3.2) :

$$C = Q_2 (F_{\text{max}})^{-1} \quad (3.2)$$

F : représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

Tableau 3.3. Paramètres calculés à partir du modèle de la « figure 3.12 ».

[Zn]	R_s (h)	11111r	R_m (h)	Q ($F.s^{(a-1)}$)	Fréquence (HZ)	C (μF)
10^{-14}	65.05	0.57	400	$2.401E^{-3}$	0.220294	$46.01E^{-4}$
10^{-13}	56.02	0.5	600	$2.401E^{-3}$	0.100051	$75.9 E^{-4}$
10^{-12}	59.98	0.58	1010	$2.401E^{-3}$	0.100051	$63.14 E^{-4}$
10^{-11}	52.58	0.5	900	$2.401E^{-3}$	0.100051	$75.91 E^{-4}$
10^{-10}	52.48	0.54	1300	$2.401E^{-3}$	0.100051	$69.23 E^{-4}$
10^{-9}	50.88	0.52	1600	$2.401E^{-3}$	0.100051	$72.49 E^{-4}$

10^{-8}	51.77	0.51	1818	$2.401E^{-3}$	0.100051	$74.18 E^{-4}$
10^{-7}	50.18	0.56	1820	$3.265E^{-3}$	0.100051	$89.9 E^{-4}$
10^{-6}	55,45	0.6	1 824	$3,231E^{-3}$	0.100051	$81.14 E^{-4}$

- ✓ Ces résultats montrent une augmentation importante de la résistance de la membrane. Cette augmentation de la résistance de membrane peut être attribuée au changement de structure de la couche de membrane après la formation d'une nouvelle couche.
- ✓ Pour obtenir une courbe de calibration du capteur nous avons tracés la courbe de variation de la résistance de membrane en fonction des valeurs de la concentration des ions de zinc ajouté. Une courbe typique est représentée sur la « **figure3.13** ».

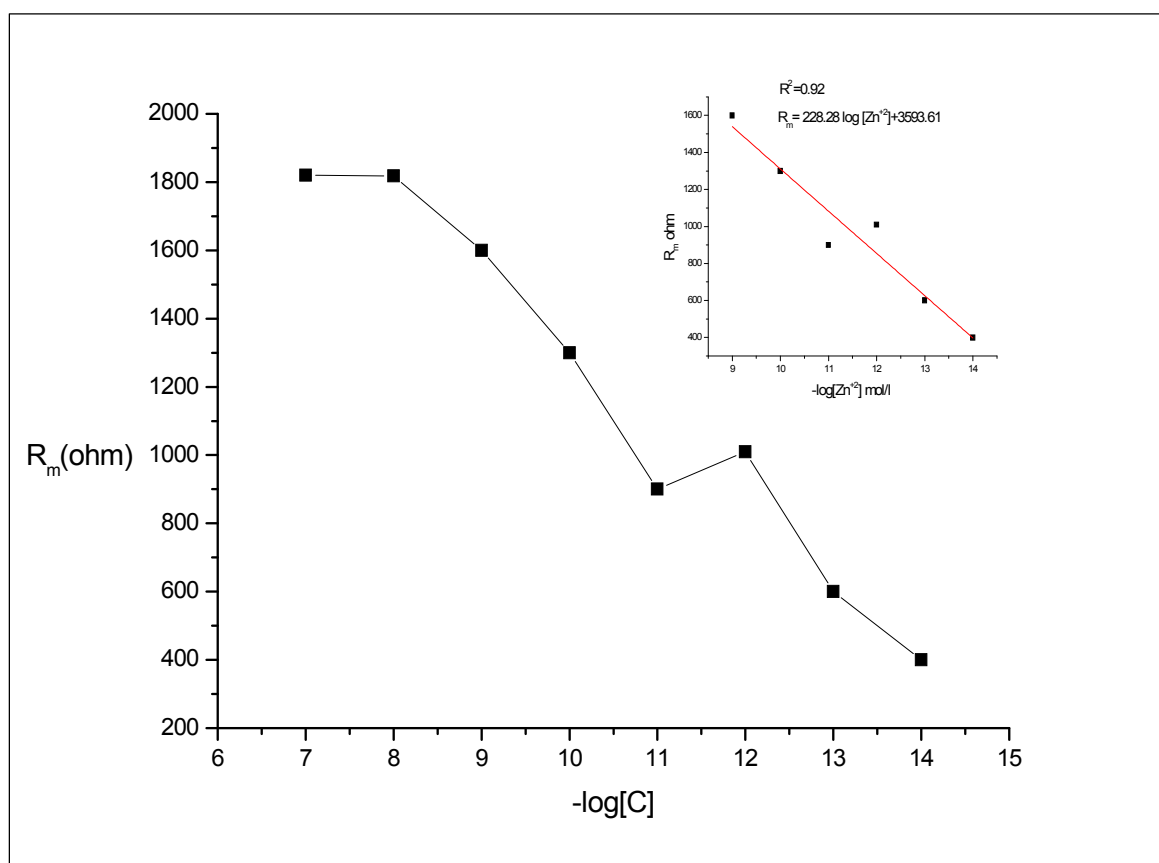


Figure 3.13. Courbe de calibration ($R_m = f(-\log [Zn^{2+}])$).

Cette courbe présente un comportement linéaire sur une gamme de concentration entre 10^{-6} mol. l⁻¹ et 10^{-14} mol. l⁻¹ puis s'aplatit graduellement à plus haute concentration. Par conséquent, les capteurs à une gamme dynamique linéaire de 10^{-14} mol/l à 10^{-9} mol/l et une limite de détection de l'ordre de 10^{-9} mol/l et la sensibilité ($S = -228.28$).

3.7. Conclusion

Dans cette étude, un capteur très sensible aux ions de zinc a été élaboré par modification d'une électrode de graphite par une membrane polymérique, la détection des ions de zinc par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la voltamétrie cyclique a été étudiée. Afin de faciliter l'interprétation des différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte, un circuit électrique équivalent a été déduit. Cette étude nous a permis de définir des meilleurs caractéristiques du capteur par voltammétrie cyclique (limite de détection de 10^{-9} M, domaine de linéarité de 10^{-14} mol.l⁻¹ à 10^{-9} mol.l⁻¹ et une bonne sensibilité 0.11 mA/V).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'objectif principal visé par ce travail de recherche était le développement des capteurs électrochimiques pour des applications environnementales.

Les capteurs électrochimiques, quant à eux, sont généralement des systèmes simples, constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique.

Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédé en ligne. Les performances des capteurs sont caractérisées par différents paramètres. Les principaux sont les suivants (la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse, la limite de détection).

Dans la partie expérimentale nous avons analysé la réponse d'une électrode de graphite modifiée avec une membrane polymérique en mélangeant respectivement les proportions de 1% benzo18-Crown 6 Crown éther (ionophore), 33% chlorure de polyvinyle (PVC), 67% dibutylphthalate (DBP) ensuite le mélange est dilué dans 1.5ml de THF, Pour la détection des ions du zinc ce travail réalisée en choisissons un pH optimal. En appliquant deux méthodes de caractérisation qui sont : la voltammétrie cyclique (un potentiel entre -1V et 1V avec une Vitesse de balayage égale 50 mV/s), et la spectroscopie d'impédance électrochimique (La gamme de fréquence choisie varie entre 100kHz - 100MHz avec une amplitude de tension alternative fixée à 10mV).

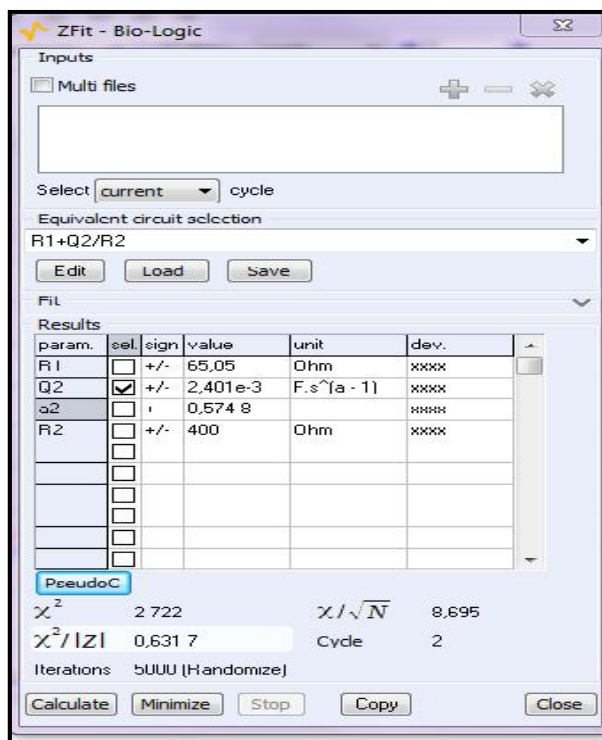
Les résultats obtenus par la voltamétrie donnent une basse limite de détection de 10^{-9} M, une zone linéaire large de 10^{-14} mol.L⁻¹ jusqu'à 10^{-9} mol.L⁻¹ et une haute sensibilité de 0.11mA/V. De son part la caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique nous a permis de distinguer les caractéristiques du capteur réaliser (sensibilité -228.28, linéarité 10^{-14} mol.L⁻¹ à 10^{-9} mol.L⁻¹, limite de détection 10^{-9} M).

Comme on peut le constater, le monde des capteurs électrochimiques est très vaste tant par la diversité des technologies de détection employées que par la diversité des applications. Pour un tel domaine, il serait hasardeux de prévoir une évolution à long terme ; cependant, les soucis en matière de contrôle de l'environnement, les besoins de diagnostic en temps quasi réel et les impératifs de coûts forcent les chercheurs à imaginer des solutions toujours plus performantes. Le domaine reste ouvert.

Annexe A-

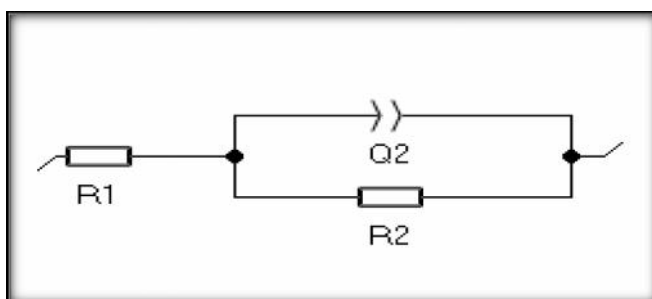
Optimisation des spectres impédances

Cette étude se fait par une modélisation électrique par ZFit à l'aide Ec-Lab Comme illustre dans la figure suivante :



Circuit équivalent:

R1+Q2/R2



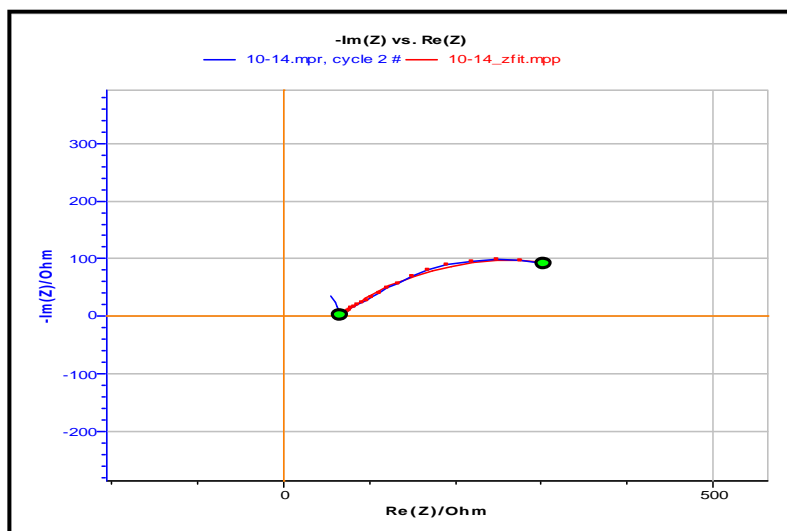
$$C=10^{-14}$$

$$R_1 = 65,05 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 2,401e-3 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,574 \text{ 8}$$

$$R_2 = 400 \text{ Ohm}$$



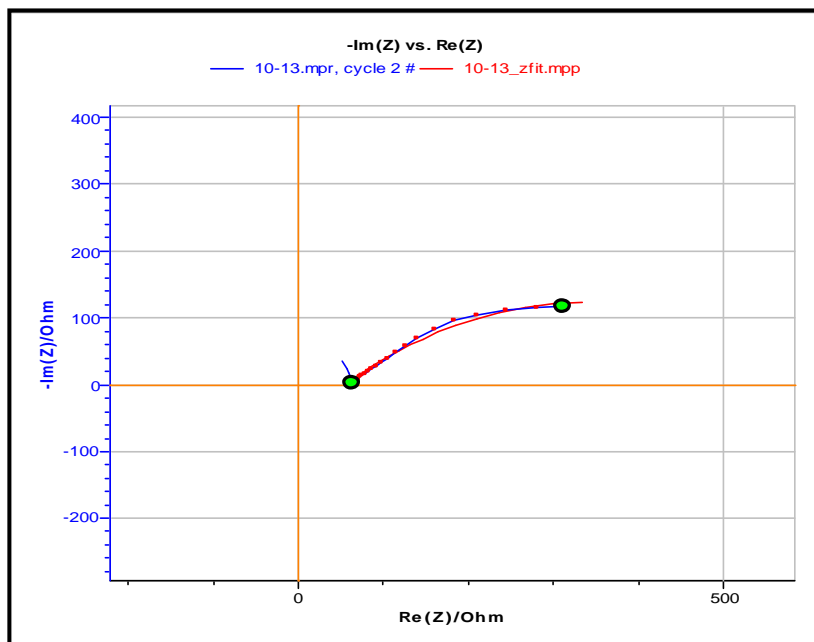
$$C = 10^{-13}$$

$$R_1 = 56,02 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 2,401e-3 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,5$$

$$R_2 = 600 \text{ Ohm}$$



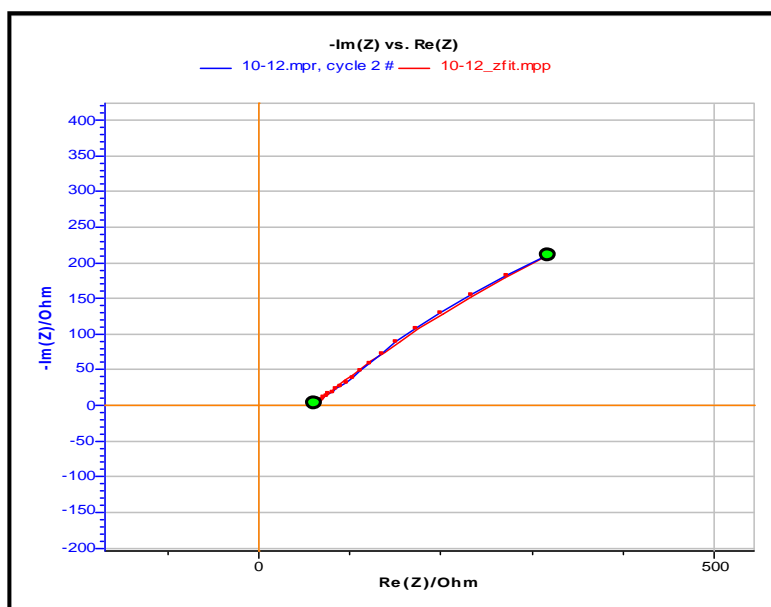
$$C=10^{-12}$$

$$R_1 = 59,98 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 2,401e-3 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,58$$

$$R_2 = 1\ 010 \text{ Ohm}$$



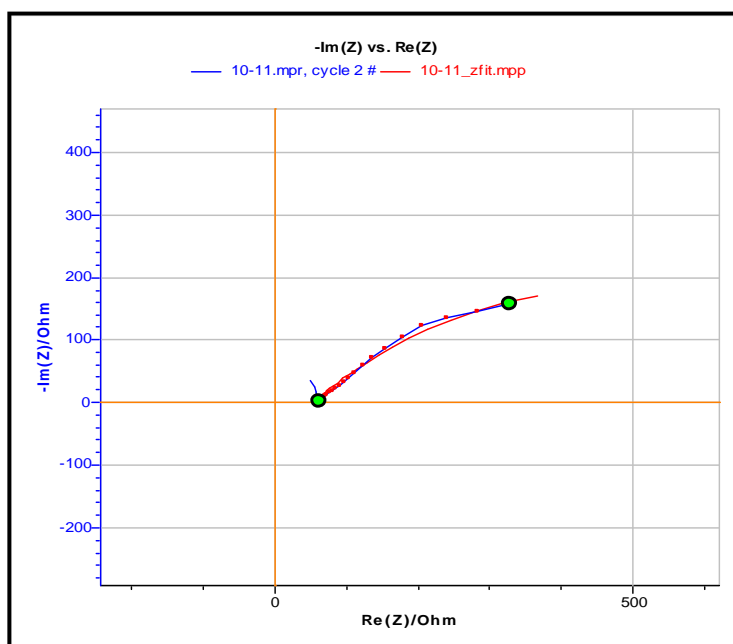
$$C = 10^{-11}$$

$$R_1 = 57 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 2,957e-3 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,54$$

$$R_2 = 900 \text{ Ohm}$$



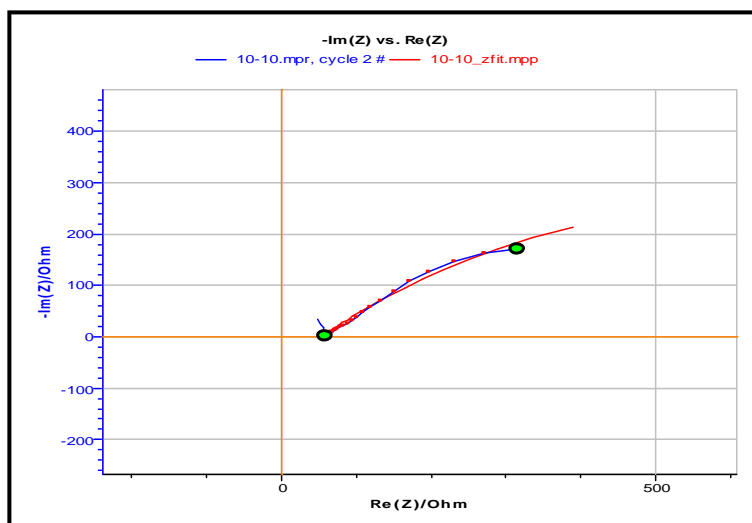
$$C = 10^{-10}$$

$$R_1 = 52,48 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 2,401e-3 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,5$$

$$R_2 = 1\ 300 \text{ Ohm}$$



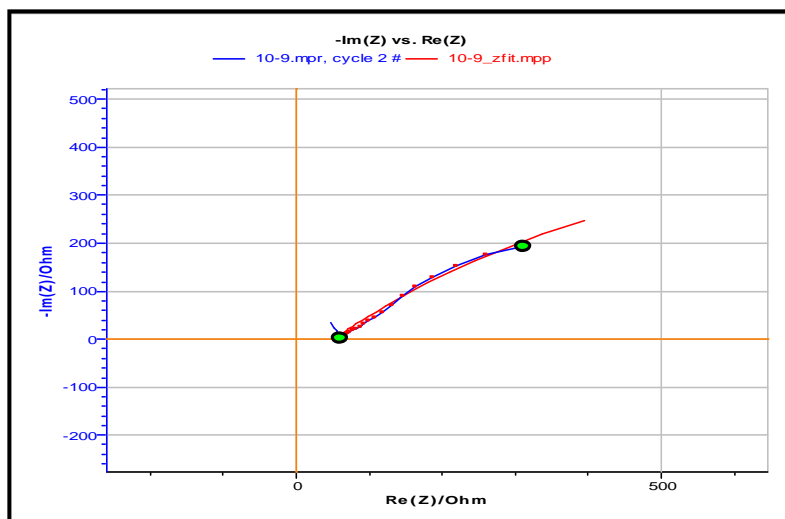
$$C = 10^{-9}$$

$$R_1 = 50,88 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 2,401e-3 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,52$$

$$R_2 = 1\ 600 \text{ Ohm}$$



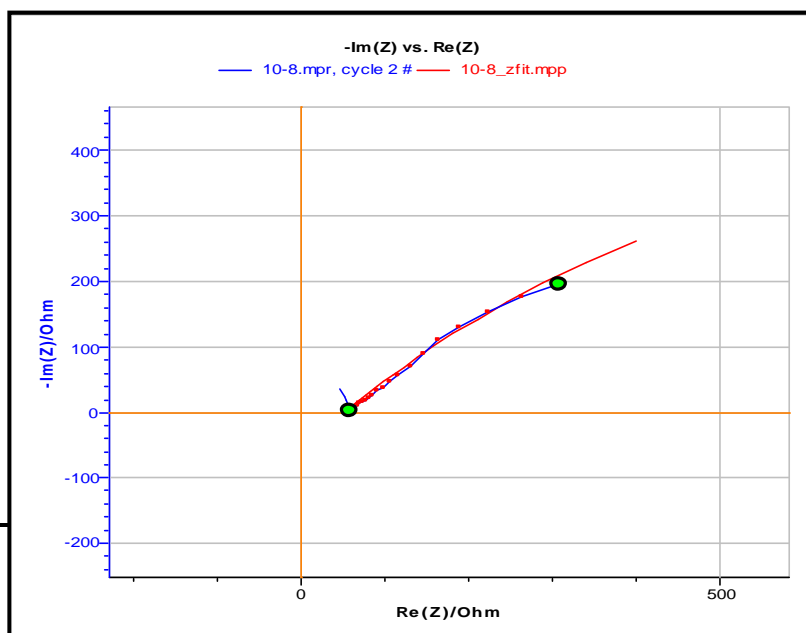
$$C = 10^{-8}$$

$$R_1 = 51,77 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 2,401e-3 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,52$$

$$R_2 = 1\ 818 \text{ Ohm}$$



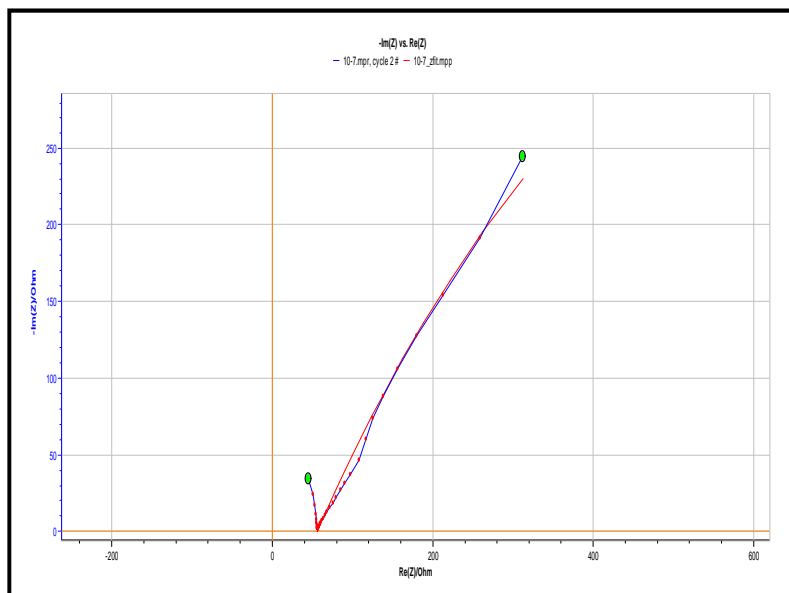
$$C = 10^{-7}$$

$$R_1 = 55,63 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 3,265 \times 10^{-3} \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,56$$

$$R_2 = 1\,820 \text{ Ohm}$$



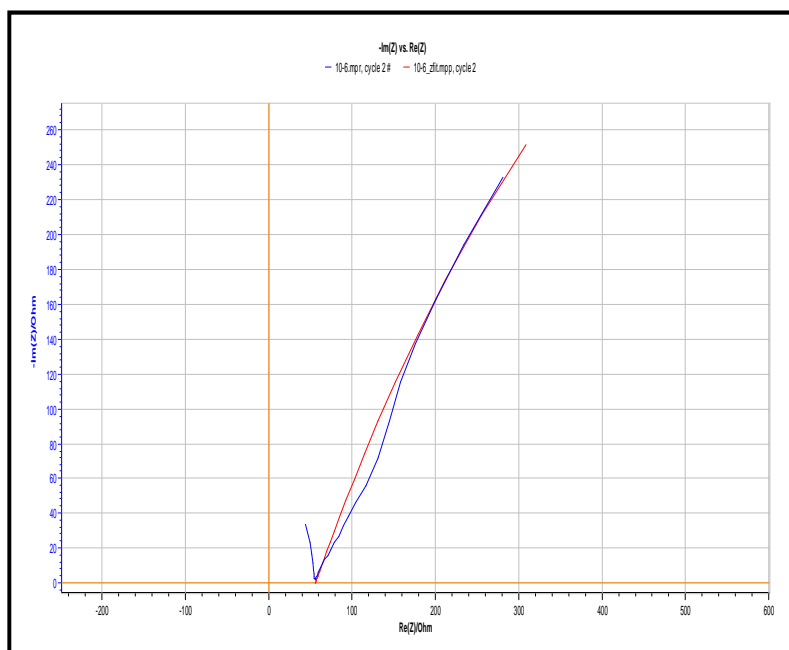
$$C = 10^{-6}$$

$$R_1 = 55,45 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 3,231 \times 10^{-3} \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,6$$

$$R_2 = 1\,824 \text{ Ohm}$$



Références Bibliographiques

- [1] I. Humenyuk “Développement des microcapteurs CHEMFETs pour l’analyse de l’eau”, Thèse INSA Toulouse, 2005.
- [2] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/capteurs-et-methodes-de-mesure-42419210/capteurs-chimiques-r420/>.
- [3] S. Tilak, N. B. Abu-Ghazaleh et W. B. Heinzelman, « A taxonomy of wireless micro-sensor network models », ACM SIGMOBILE Mobile Computing and Communications Review, vol. 6,no. 2, pp. 28-36, Avril 2002.
- [4] F. Brissaud ,D. Charpentier, A. Barros etC. Bérenguer, « capteurs intelligents : nouvelles technologies et nouvelles problématiques pour la sureté de fonctionnement », Maîtrise des Risques et de Sûreté de Fonctionnement, Lambda-Mu 16, Avignon : France (2008) .
- [5] Daniel L. Graham, Hugo A. Ferreira and Paulo P. Freitas, Magnetoresistive-based biosensors and biochips, Trends in Biotechnology, 22, 2004, 455-462.
- [6] H. kebich. These de doctorat. Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif,2014
- [7] Lycées E.Pérochon et J.Desfontaines, section Sciences de l’Ingénieur capteurs_cr.doc.
- [8] <http://www.esiee.fr/Francaio/enseignement/version-pdf/II-capteur>.
- [9] S. Poujouly IUT CACHAN / Module2-Capteurs: Capteurs – présentation dispositifs capteurs impedimetriques, Thèse de doctorat de L’école Centrale de Lyon, N° d’ordre : 2005 – 49.
- [10] http://gte.univ-littoral.fr/sections/documents-pdagogiques/chapitre-8-mesure/downloadFile/file/Les_capteurs.
- [11] Georges Hasch, Les capteurs en instrumentation industrielle.
- [12] David R. Baselt, Gil U. Lee, Mohan Natesan, Steven W. Metzger, Paul E. Sheehan and Richard J. Colton, A biosensor based on magnetoresistance technology, Biosensors and Bioelectronics, 13, 1998, 731-739.
- [13] Vijay K. Varadan, K.J. Vinoy, K.A. Jose, ‘RF MEMS and Their Applications’, 2003 John Wiley & Sons.
- [14] Jon S. Wilson, ‘Sensor Technology Handbook’, Elsevier 2005.
- [15] Kazem Sohraby, Daniel Minoli, Taieb Znati, ‘Wireless Sensor Networks: Technology, Protocols, and Applications’, 2007 by John Wiley & Sons.
- [16] http://ww2.ac-poitiers.fr/electrotechnique/IMG/prn/CAN_CNA.
- [17] http://www.emse.fr/~dutertre/documents/cours_convertisseurs.
- [18] Pierre Fabry, Jacques Fouletier; Microcapteurs chimiques et biologiques application en milieu liquide, Lavoisier, 2003.
- [19] N. GUILLET (DEA 1998) These en cours Modélisation du fonctionnement d’un capteur potentiométrique / Rôle de l’oxygène / Application à la détection des gas d’échappements automobiles.
- [20] <http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/capteurs/chimi/chap-c4.htm>.
- [21] <http://www-connexe.univ-brest.fr/lpo/instrumentation/01.htm>.

- [22] <http://www-connexu.univ-brest.fr/lpo/instrumentation/01.htm>
- [23] Ludivine FADEL, "Contribution à l'utilisation de microcapteurs chimiques à base de micropoutres résonantes pour la détection d'espèces chimiques en milieu gazeux", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° d'ordre 2901, (2004).
- [24] V. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 4467.
- [25] A. Chateauminois, "Effects of hydrothermal aging on the durability of glass/epoxy composites", *Proceedings of the 9th International Conference on Composite Materials (ICCM9)*, Madrid, 1993.
- [26] Noll, K. E., Gouranis, V., Hou, W., "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA (1992).
- [27] D.M. Young, D. Maridassoug, *Cinétique des réactions hétérogènes*, Ed Masson, (1982).
- [28] Humenyuk.I. « développement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ». Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse.2005.
- [29] <http://www.agence-nationale-recherche.fr/?Projet=ANR-08-STKE-0005>.
- [30] <http://www.chem1.com/acad/webtext/elchem/ec4.html>.
- [31] P.THOUNTHONG 'CONCEPTION D'UNE SOURCE HYBRIDE UTILISANT UNE PILE A COMBUSTIBLE ET DES SUPERCONDENSATEURS '9 décembre 2005.
- [32]] A. Boucherit. Conception d'un convertisseur de puissance pour véhicules électriques multi-sources. Autre [cond-mat.other]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2011.
- [33] M. MORAKCHI Karima mémoire 'CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE DE L'ELECTRODE EN PLATINE MODIFIEE PAR UNE MEMBRANE POLYMERIQUE DESTINEE A LA DETECTION IONIQUE' UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA Année 2010.
- [34] <http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/995/7/CHAPITRE03>
- [35] M. Salvarredy Aranguren thèse' Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers' uv toulouse 29 avril 2008.
- [36] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Zinc>.
- [37] P.HARRY et al: Intoxications aiguës par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium.*J.Toxicol. Clin.Exper*, (1989).
- [38] Zinc Investigators' Collaborative Group, *J Pediatr.* 135: 689-697, 1999.
- [39] Zinc Investigators' Collaborative Group, *Am J Clin Nutr*, 72: 1516-1522, 2000.
- [40] F.Zohra'étude de complexation électrocommandée des actions métalliques par quelques composés dithioliques ' université casdi merbh ourgla le06-2013
- [41] K .GROSSER'cyclic voltammetry simulation and analysis of réactions mechanism VCH [1993].
- [42] B.TREMILLON; *Electrochimie analytique et réaction en solution* tome 2paris; Ed.masson et cie p83 (1993).
- [43] P.Boummerbach 'évolution des propriétés d'un inhibiteur de corrosion sousl'influence de la température et des conditions hydrodynamiques :caractérisations par des techniques 'thèse doctorat université Lyon 2005.
- [44] Stern ET Geary; *Jof electrochimico Acta*.27, (1982). 1409-1915.
- [45] A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [46] B. Le Gorrec *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale* Janvier (2005).
- [47] <http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/TechExp/CV/CV.html>.

- [48] R. Greef, R. Peat, D. Pletcher. «Instrumental Methods in Electrochemistry». Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited. New York 1985.
- [49] R. Sercik, C.Z. Chem. 1948, 13, 349.
- [50] F. bentabamémoire etude de la complexation de la électrocommandée des cations métalliques par quelques compose dithioliques université Kasdi merabah ouargla le 6/2014.
- [51] MOKHBI .Y.-CHAOUICHE. K,2005/2006;synthèse et étude électrochimie de quelque dérivé ferrocénique; mémoire de fin d'étude d'ingénieur; génie des procédés,(université kasdi merbah Ouargla).
- [52] atolsky, F.; Lichtenstein, A.; Willner, I. Angewandte Chemie International Edition 2000, 39, 940-943.
- [53] Johanna Muller. Etude electrochimique et caracterisation des produits de corrosion formes a la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate.. Materiaux. Universite Paris-Est, 2010. Fran.
- [54] http://www.memoireonline.com/04/12/5644/m_Etude-et-modelisation-des-supercondensateurs17.
- [55] BOUDIEB Naïma Mémoire de Magister Evaluation Des Performances Des Peintures Par Des Techniques Electrochimiques Université M'Hamed Bouguerra – Boumerdes 2008.
- [56] JEAN-BAPTISTE JORCI, "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 1012.
- [57] AIT ALI YAHIA SORAYA, "Elaboration Et Caractérisation De Nanotubes De TiO₂", mémoire de Magister, université de Tizi-Ouzou, 2012, pages 48-51.
- [58] T. WILDI, "Electrotechnique", De Boeck Université Troisième édition 1999.
- [59] K. Morakchi, A. Hamel A. Zazoua et R. Kherrat Revue des Energies Renouvelables Vol. 11 N°3 (2008) 357 – 362.
- [60] S. Amokrane et J. P. Badiali : Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analysis of the capacitance of the metal–solution interface, pages 1–91. Numéro 22. Plenum press, 1992.
- [61] DAVID LOVEDAY, PETE PETERSON, BOB RODGERS. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part 1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy. JCT Coatings Tech.
- [62] L. TIMPERMAN, THESE "MATERIAUX ELECTROCATALYTIQUES NANOSTRUCTURES POUR LA REDUCTION DE L'OXYGÈNE MOLECULAIRE ET TOLERANTS AUX POLLUANTS", le 16 novembre 2010.
- [63] Southampton Electrochemistry Group. Instrumental Methods in Electrochemistry, John.
- [64] K.B. SHAW et R.K. MILLER, Chem, 84, 1394(1970).
- [65] G. W. Gokel, Crown Ethers and Cryptands (Royal Society of Chemistry, London, 1992).
- [66] Charles J. Pedersen (1988). "Macrocyclic Polyethers: Dibenzo-18-Crown-6 Polyether and Dicyclohexyl-18-Crown-6 Polyether". Org. Synth.; Coll. Vol. 6, p. 395
- [67] Zafar Hussain Ibupoto, Syed Usman Ali, C O Chey, K Khun, Omer Nur and Magnus Willander, Selective zinc ion detection by functionalised ZnO nanorods with ionophore, 2011, Journal of Applied Physics, (110), 10, 104702.
- [68] V. K. Gupta, Sens. Actuators B 55, 195 (1999).
- [69] <http://www.str-pvc.org/les-reseaux-pvc/le-pvc>.
- [70] http://www.encyclo-ecolo.com/PVC_et_environment.
- [71] <http://www.greenfacts.org/fr/glossaire/pqrs/phtalate-de-dibutyle-dbp>.

- [72] <http://www.ashland.com/products/tetrahydrofuran-thf-solvent>.
- [73] Amina Touati, Messaoud Benounis, Abdesselam Babouri, Houcine Barhoumi and Merieme Bourourou4, A Sensitive Zinc Ion Electrode Based on Electrochemically Deposited Ethylene Diamine Tetra Acetic onto Glassy Carbon Surface, *Materials Transactions*, 57 (2016) p. 669-673.
- [74] M.GODFRIN,R.VANBLADEnfluence du pH sur l'adsorption de cuivre et de zinc par les sol -1990- Vol.28,1,pp.15-26.

ملخص:

هذا	نهدف	تطوير جهاز	كيميائي	ايونات	الماء ويتم	طريق تعديل
الكهربائي	الغرافيت	يغطي سطحه	بوليميرية رقيقة ويتم	معيونة هذه الأخيرة		
الحصول على درجت حموضة مثالية						
هذا	طريقتي	والتعديل الدوري بينت	عليه بواسطة دارة كهربائية مكافئة			
الغرافيت له	حساسية عالية	خطية				
هذه	ذكرها	على أن جهاز الاستشعار المستخدم له فعالية	ايونات			

كلمات مفتاحية: , حامل الايون , , البوليميرية , ,التعديل , جهاز الاستشعار, حساسية ,

Résumé :

Dans notre travail un capteur chimique a été élaboré pour la détection des ions de zinc dans l'eau, le développement de ce capteur est réalisé par une modification de la surface d'électrode de graphite, cette modification se fait avec un dépôt de membrane polymérique, Ce travail est effectué par l'estimation des conditions de mesure ce qui permis de distinguer un pH optimale .

L'obtention des caractérisations du capteur a été réalisée par voltampérométrie cyclique, et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'interprétation s'effectue par un circuit électrique équivalent (CEE).

Les résultats obtenus montrent que ce capteur possède une limite de détection raisonnable ,avec haute sensibilité,et large gamme de linéarité

Mots clés: capteur, électrode, membrane, ionophor, crown, voltampérométrie cyclique, impédance. sensibilité, limite de détection.

Abstract:

In this work a chemical sensor was elaborated to detect zinc-ions in water, The surface of electrode graphite was modified by a polymeric membrane. The work is realised in specific conditions.

The characterisation of this sensor was analysed by cyclic voltammetry and electrochemical spectroscopy of impedance. The interpretation was done by CEE.

The results show that this sensor has a limit of detection, a large zone of linearity, high sensitivity

Key Words: sensor, electrode, membrane, ionophore, crown, cyclic voltammetry, impedance.