



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et
Populaire



Ministère de L'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Abbas Laghrou Khanchela
Faculté de Sciences & de technologie
Département de Génie Industriel

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du Diplôme de Master "LMD"
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Thème :

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

Présenté par :

- TAKOUACHET Lamiss
- HARRATH Amira

Soutenu le : 19/06/2023 devant la commission d'examen composée de :

Mme. Redjil Souhila
Dr. Djefel Khaled
Dr. Nouar Abdarrahim

Directrice du Mémoire.
Président.
Examineur.

Promotion 2022/2023

Remerciements

Remerciements à Dieu le tout puissant qui nous a aidé à réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

*Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directrice de mémoire **Mme.REDJIL SOUHILA**, et pour leur patience, disponibilités et surtout pour judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion Je remercie également toute l'équipe pédagogique de l'université de **ABBES LAGHROUR** et tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.*

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux mes parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements avec toutes ma famille et mes amies .

Enfin je remercie tous les membres de l'équipe du département génie des procédés, et collègues de ma promotion, qui m'ont aidé à réaliser ce modeste travail.

Merci...

Dédicaces

Je remercie tout d'abord notre dieu qui m'a donné la force et la puissance pour terminer ce modeste travail J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

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

A Mes Très Adorables Frères

Mohamed ..Nabil ..Aymen

A ma seule sœur sihem qui m'accordé toute l'attention et l'appréciation

A mon binôme et ma sœur, ma meilleure amie :Amira.Hr

Ma meilleure amie et mn intime :Israa

je ne peux trouver les mots et les sincères Pour vous exprimer mon affection et mes pensées.

A ma grand mère ,A toutes ma grand famille

A mes amis

A Tous ceux que j'aime et je respecte.

A tous ceux que me sont chers.....

Lamiss ...

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*A celle qui m'a transmis la vie, l'amour, le courage, à toi
chère*

*A mon très cher père qui m'a fourni au quotidien un soutien
et une confiance. que dieu vous protège et vous garde pour
nous.*

Maman toutes Mes joies, et ma reconnaissance.

A mes très adorables

frères :Radhouane .Abdallah .Zindine.Aymen

A mes très chères sœurs :Sana .Meriem .Sara

A mon beau neveu Okba A toute ma famille

A mon binôme et ma sœur, ma meilleure amie :

Lamiss .TAK

Ma meilleure amie et mn intime :Assia

*je ne peux trouver les mots et les sincères Pour vous
exprimer mon affection et mes pensées.*

*Mes enseignants et tous les étudiants de GPE Et ma
promotion*


Tous ceux que j'aime dans le monde.

Amira ...

LISTES DES ACRONYMES ET SYMBOLES

AP	Acide picrique
TNT	Trinitrotoluène
THF	Tétrahydrofuranne
PBS	Phosphate buffer saline
IR	Spectroscopie infrarouge
PN	Effet photovoltaïque
SUV	Spectroscopie ultra_violet
VC	Voltamétrie cyclique
A	Aire de l'électrode
C	Concentration de l'espèce en solution
C_{dl}	Capacité double couche
C_{Ox}	Concentrations des espèces en solution
C_{red}	Concentrations des espèces réduites en solution
E⁰	Potentiel standard
E_{eq}	Potentiel d'équilibre
F	Constante de Faraday
I	Intensité du courant
I_c	Courant capacitif

LISTES DES ACRONYMES ET SYMBOLES

Rs	Résistance d'électrolyte
Rtc	Résistance de transfert de charge
Rsol	Résistance de solution
ω	Pulsation
Z	Impédance imaginaire
Zre	Impédance réelle.
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
ECS	Électrode de référence au calomel

LISTE DES FIGURES

Nr de figure	Titre de figure	Nr de page
Figure I.1	Définition d'un capteur.	3
Figure I.2	Schéma de principe d'un capteur chimique	7
Figure I.3	Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur.	9
Figure I.4	Schéma de principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions.	12
Figure I.5	Principe de mesure potentiométrique (accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice).	13
Figure II.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	18
Figure II.2	Voltampérogramme cyclique d'un couple Redox.	19
Figure II.3	Variation du courant en fonction du temps	20
Figure II.4	Dispositif expérimentale pour les mesures à potentiel contrôlé	21
Figure II.5	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	23
Figure II.6	Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.	25
Figure III.1	Formule générale de la polyaniline.	29
Figure III.2	Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base.	29
Figure III.3	Dopage protonique de la polyaniline.	36
Figure III.4	Figure III.4 : Structure chimique de la molécule l'acide picrique	38
Figure IV.1	Figure IV. 1 : Voltammogrammes cycliques de nettoyage électrochimique de l'électrode de travail en carbone vitreux à un potentiel de -1,0V à +1,0V et une vitesse de balayage de 50mV.s ⁻¹ pendant 20 cycles	46
Figure IV.2	Figure IV.2 : solutions filles diluées dans PBS (1mM ,2,3,4,5,6)	49

LISTE DES FIGURES

Figure IV.3	Figure IV.3: Schéma du dispositif expérimental composé d'une cellule à trois électrodes connectées au potentiogalvanostat SP 300 (Biologic, France) pour les mesures électrochimiques.	50
Figure IV.4	Figure IV.4: Spectres FTIR de la polyaniline Nickel	51
Figure IV.5	Figure IV.5: Spectre UV-VIS de PANI-Ni dans une solution THF	53
Figure IV.6	Figure IV.6: ECV nue et modifiée ECV /PANI-Ni par voltamétrie cyclique à 50mV/s dans une solution de cyanure de fer $Fe(CN)_6^{3-/4}$ (5mM) préparée dans solution tampon phosphaté salin de PH égale 7	54
Figure IV.7	Figure IV.7. Voltammogrammes cycliques de l'electropolymerisation de PANI-Ni sur ECV à un potentiel de -0.24V à +1.5V et une vitesse de balayage de 50mV.s⁻¹ pendant 20cycles.	55
Figure IV.8	Figure IV.8 : images photographiques (a) ECV nue, (b) sel d'éméraldine formé suite à la polymérisation électrochimique d'aniline	56
Figure IV. 9	Figure IV. 9 : Voltammogrammes obtenus sur ECV pour différentes valeurs de concentration de l'acide picrique (effet de la concentration) dans une solution tampon PBS à pH 7,4, 20mV/s	57
Figure IV. 10	Figure IV. 10 : Courbes de calibration du capteur. Détection acide picrique à différentes concentrations dans une solution tampon PBS à pH 7,4	58
Figure IV.11	Figure IV.11: VC obtenus à, ECV / PANi-Ni dans une solution tampon phosphate (pH 7,4) contenant différentes concentrations d'Ap (1,3,4,5,6,7,8 mM), une vitesse de balayage de 50 V /s	59
Figure IV. 12	Figure IV. 12 : Courbes de calibration du capteur. Détection acide picrique à différentes concentrations dans une solution tampon PBS à pH 7,4	60

LISTE DES TABLEAUX

Nr de tableau	Titre de tableau	Nr de page
Tableau IV.1	Tableau IV.1: liste des réactifs et des produits utilisés dans la partie expérimentale	41
Tableau IV.2	Tableau IV.2 : Préparation de la solution Cyanure de fer.	47
Tableau IV.3	Tableau IV.3: Indicateurs pour préparer la solution tompan.	48
Tableau IV.4	Tableau IV.4: Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.	52

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTES DES ACRONYMES ET SYMBOLES	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : NOTIONS GENERALES SUR LES CAPTEURS	
I.1.Introduction	03
I.2.Définition	03
I.2.1. Constitution d'un capteur	03
I.2.2. Grandeur d'influence	04
I.2.3. Classification des capteurs	04
I.2.4 Paramètres caractéristiques des capteurs	05
I.3. Capteur chimique et biochimique	06
I.3.1. Définition	06
I.3.2. Les couches sensibles	07
I.3.3. Méthode de transduction	07
I.3.3.1. Transducteur optique	08
I.3.3.2. Transducteurs mécaniques	08
I.3.3.3. Transducteurs électrochimiques	08
I.4Les biocapteurs	08
I.4.1. Définition et fonctionnement générale du biocapteur	08
I.5. Capteurs électrochimiques	09
I.5.1. Rappel électrochimique	09
I.5.1.1. Définition	09
I.5.1.2. Objet de l'électrochimie	09
I.5.1.3. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques	10
I.6. Classification des capteurs électrochimiques	11
I.6.1. Principe	11
I.6.2. Les capteurs ampérométriques	11
I.6.3. Les capteurs conductimétriques	11
I.6.4. Capteurs potentiométriques	13
I.6.4.1. Capteurs potentiométriques à base de membrane polymère	13
I.6.4.2. Capteurs potentiométriques à base de membrane solide cristallisée	13

SOMMAIRE

I.6.4.3. Capteurs potentiométriques à base de membrane vitreuse	14
I.7. Conclusion	15
CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ANALYSE	
II.1. Introduction	16
II.2. Voltamétrie cyclique	16
II.2.1. Définition	16
II.2.2. Description	16
II.2.3. Technique de voltamétrie cyclique	17
II.2.4. Principe du technique voltamétrie	20
II.2.5. Composants	20
II.2.6. Avantage de la voltampérométrie (voltamétrie) cyclique	21
II.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	22
II.3.1. Principe de la spectroscopie IR	22
II.3.2. Spectroscopie UV-visible	23
II.3.3. Principe de la technique	24
II.3.4. Utilisation de la spectroscopie UV-visible	24
II.3.5. Rappel sur le rayonnement UV	25
II.3.6. Principe de la technique	26
II.4. Conclusion	27
CHAPITRE III : GENERALITES SUR LA POLYANILINE ET L'ACIDE PICRIQUE	
III. La Polyaniline	28
III.1. Introduction	28
III.2. Formes de la polyaniline	28
III.3. Synthèse de la Polyaniline	30
III.3.1. Synthèse chimique	30
III.3.2. Synthèse électrochimique	31
III.4. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline	31
III.5. Solubilité	34
III.6. Dopage de la Polyaniline	34
III.7. Application de polyaniline	36
III.8. L'acide picrique	37

SOMMAIRE

III.8.1. Définition	37
III.8.2. Propriétés physico-chimiques de l'acide picrique	38
III.8.2.1. La structure	38
III.8.2.2. Propriétés physiques	38
III.8.2.3. Propriétés chimiques	38
III.8.2.4. Risques et précautions	39
III.8.2.5. Utilisations	39
III.9. Conclusion	40
CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX	
IV.1. Introduction	41
IV.2. Réactifs et Produits utilisés	41
IV.3. Matériel	42
IV.4. Synthèse de la polyaniline / Ni par voie chimique	42
IV.5. Propriété électrochimique d'électrode de travail	45
IV.5.1. Nettoyage de l'électrode de travail	45
IV.5.2. Les étapes de nettoyage	45
IV.5.3. Préparation des solutions	47
IV.5.4. Préparation de la solution tampon de PBS	47
IV.5.5. Préparation des échantillons	48
IV.6. Dispositif électrochimique expérimental	49
IV.7. Electrolyte support	50
IV.8. Résultats et discussion	51
IV.8.1. Caractérisation de Polyaniline-Ni	51
IV.8.1.1. Caractérisation par FTIR	51
IV.8.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV visible	53
IV.8.2. Dépôt du composite PANi- Ni sur l'électrode de carbone vitreux	54
IV.9. Caractérisation électrochimique de PANi-Ni par CV	54
IV.10. Polymerisation électrochimique de polyaniline	55
IV.11. Détection électrochimique de l'acide Picrique	57
IV.11.1. Application de PANi-Ni synthétisé par voie chimique pour la détection de l'acide Picrique	57

SOMMAIRE

IV.11.3. Application de PANi-NI synthétisé par voie électrochimique pour La détection de l'acide Picrique	59
IV.12. Conclusion	61
CONCLUSIONS GENERALES	62

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

En 2000, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont été récompensés du prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur les polymères conducteurs. Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) sont les plus étudiés. Les propriétés de la PANI ont été utilisées dans différents secteurs tels que le domaine du stockage et de transformation d'énergie, la catalyse, les capteurs, les membranes ...etc. En particulier, la PANI a fait l'objet d'un nombre important de travaux ces dernières années dans le domaine de la protection contre la corrosion des métaux

Le *Web of Science* recense plus de 10 000 papiers au cours de ces 30 dernières années traitant des aspects chimique, physique ou d'ingénierie de la polyaniline. Cet engouement pour la polyaniline est lié au faible coût des matières premières et en particulier de l'aniline monomère, à la facilité de synthèse du polymère, à sa bonne stabilité environnementale, à sa conductivité électrique élevée et à une spécificité de dopage/dédopage par simple échange de protons. La forme émeraaldine, correspondant à l'état semi-oxydé du polymère est la plus intéressante car elle comprend la forme conductrice émeraaldine sel (ES) qui évolue en la forme isolante émeraaldine base.

La PANI est obtenue par polymérisation oxydative chimique ou électrochimique. La voie chimique peut être effectuée par oxydation de l'aniline en solution. La PANI peut être également préparée par la technique d'électropolymérisation. Cette méthode consiste à effectuer l'oxydation électrochimique du monomère en présence d'un oxydant. Elle permet en effet en une seule étape de former film par polymérisation in situ du monomère à la surface de l'électrode. La PANI est obtenue en général à l'état dopé car le polymère possède un potentiel d'oxydation inférieur à celui du monomère.

Le fait que l'acide picrique (AP) soit un explosif bien connu et largement utilisé dans les opérations militaires, en particulier pendant la Première Guerre mondiale, suscite un intérêt croissant pour sa détection. En raison des menaces mondiales posées par les activités terroristes, il est essentiel de pouvoir détecter facilement et efficacement cette substance.

De plus, la détection de l'AP est essentielle dans le domaine de la sécurité militaire, permettant de renforcer la sécurité nationale et de mener des enquêtes militaires. En outre, la détection de l'AP joue un rôle crucial dans la sécurité publique en prévenant les accidents explosifs dans les installations industrielles ou les lieux publics. Enfin, la détection précise de l'AP contribue à fournir des preuves solides dans les enquêtes criminelles et à lutter contre la criminalité.

D'autre part, l'acide picrique peut présenter un danger pour la santé en raison de ses propriétés toxiques et explosives. L'exposition des humains à des concentrations élevées d'acide picrique peut entraîner des effets toxiques sur le système nerveux central, le foie, les reins et le système respiratoire. Il peut généralement provoquer une irritation de la peau et des yeux en cas de contact direct.

Les méthodes électrochimiques sont préférées pour la détection de l'acide picrique en raison de leur simplicité, de leur faible coût, de leur facilité de manipulation, de leur temps de réponse rapide, de leur portabilité et de leur faible consommation d'énergie. Bien que les méthodes analytiques traditionnelles puissent également être utilisées, les méthodes électrochimiques offrent des avantages significatifs dans ces domaines.

Introduction Générale

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/ électrolyte ; Toutefois la modification d'électrode permet de doter la surface conductrice ou semi-conductrice de propriétés électrochimiques ou chimiques. L'étude des transferts d'ions à l'interface d'électrode modifiée représente une base intéressante pour le développement de capteurs électrochimiques. A cet effet, l'objectif de la manipulation de surface est le développement des capteurs, le plus souvent miniaturisables.

Les multiples fonctionnalisations pouvant être pour de telles électrodes modifiées donnent lieu à de nombreuses applications. Les électrodes non modifiées sont moins sélective, et moins reproductible et donc des modifications chimiques correctement conçus sont nécessaires. Ces modifications chimiques sont capables d'améliorer la sélectivité, la sensibilité et les performances globales du capteur.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre, en visant à développer de nouveaux composites à base de polyaniline par voie électrochimique ou par voie chimique afin d'apporter de nouvelles propriétés et fonctionnalités aux matériaux synthétisés. Ces propriétés étant notamment adaptées aux applications visées des capteurs chimiques et électrochimiques

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

Dans le premier chapitre, nous présentons succinctement les différents types des capteurs. Les capteurs électrochimiques, objet de notre étude, seront présentés de façon plus approfondie.

Le deuxième chapitre définit les méthodes et les techniques expérimentales employées au cours de ce travail pour l'identification de composé.

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

Le quatrième chapitre présente les résultats associés à la synthèse de la polyaniline par la méthode chimique et par l'électropolymérisation puis la caractérisation de ce matériau composite PANi/ Ni pour son application en tant que électrode élaborée pour détecter l'acide picrique. Les résultats de ce travail seront également présentés à la fin de ce chapitre.

Enfin, les principaux résultats de ce travail seront résumés dans une conclusion générale[12].

CHAPITRE I :
NOTIONS GENERALES
SUR LES CAPTEURS

I.1.Introduction :

La détection de très faibles concentrations d'espèces chimiques et biologiques représente un enjeu de plus en plus important dans des domaines comme la santé et l'environnement. En effet, la détection de molécules chimiques, à l'aide d'outils d'analyses rapides et très sensibles, permettra dans des domaines comme l'environnement, de détecter des polluants dans l'eau ou dans l'air .

I.2.Définition :

Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, exemple : une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité, la déviation d'une aiguille... On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur [1].

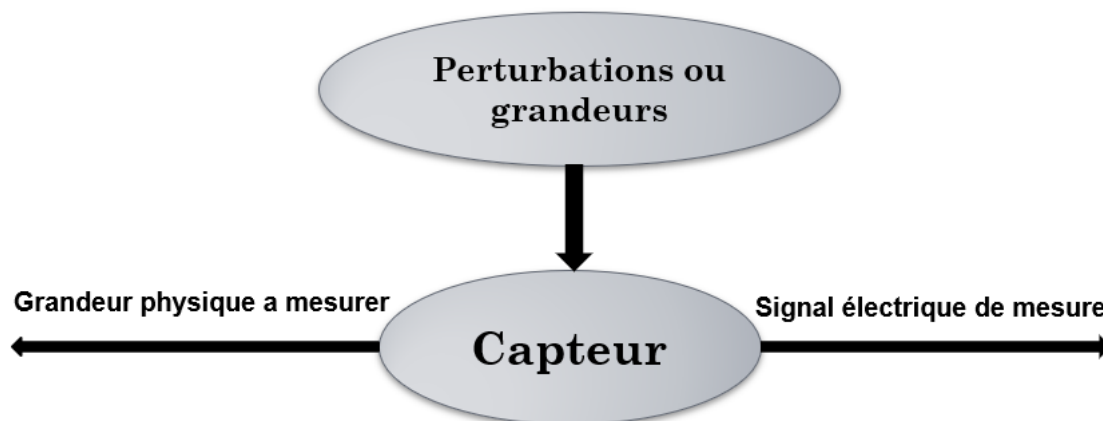


Figure I.1 : Définition d'un capteur.

Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation [1].

Généralement, on obtient une grandeur de sortie du type électrique. Elle peut-être soit : Une charge, une tension, un courant et une impédance (R, L, C). [2].

I.2.1. Constitution d'un capteur :

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

- Corps d'épreuve : C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer cette grandeur en une autre grandeur physique dite mesurable.
- Élément de transduction : C'est un élément lié au corps d'épreuve qui traduit ses réactions en une grandeur physique exploitable [3].

I.2.2. Grandeur d'influence :

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

- la température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risquent de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;
- Les champs magnétiques variables ou statiques les premiers créent des f.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile et les seconds peuvent modifier une propriété électrique
- La tension d'alimentation [4].

I.2.3. Classification des capteurs :

On classe les capteurs en deux grandes familles : en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie. Cette classification influe sur le conditionneur qui lui est associé.

➤ Capteurs passifs :

Le capteur se comporte en sortie comme un dipôle passif qui peut être résistif, capacitif ou inductif [5].

➤ **Capteurs actifs :**

Dans ce cas, la sortie du capteur est équivalente à un générateur. C'est un dipôle actif qui peut être du type courant, tension ou charge. Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci- dessous [5].

I.2.4 Paramètres caractéristiques des capteurs :

Un capteur est caractérisé selon plusieurs critères dont les plus courants sont les suivantes : [6,7,8]

Résolution : Se définit comme la plus petite valeur de variation du mesurande donnant une lecture significative de la grandeur à mesurer.

Reproductibilité : Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

Sensibilité : Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse d'un instrument de mesure par l'accroissement correspondant du signal d'entrée.

Sélectivité : C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé ou en d'autres termes, d'être le plus insensible aux grandeurs d'influence, grandeurs qui ne font pas l'objet de la mesure, mais qui influent sur la sortie du capteur.

Limite de détection : C'est la petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable. Qui donnant un signal du bruit de fond.

Domaine de linéarité : C'est la zone linéaire comprise entre le seuil de détection et le temps de réponse.

Réponse de capteur ou dynamique : C'est la zone qui représente le domaine de réponse du capteur avant saturation. Cette réponse est fonction de la diffusion des substances impliquées dans la réaction.

La réversibilité : C'est l'aptitude que possède un capteur à redonner la même valeur après des fluctuations du mesurande.

Précision, justesse : Une mesure sera dite juste lorsque les valeurs obtenues au cours de plusieurs déterminations sont très proches. Elle est précise lorsque l'erreur aléatoire est très faible.

La gamme dynamique : la gamme de concentration entre la limite de détection et de la valeur de concentration supérieure[9].

La stabilité : la reproductibilité dans les mêmes conditions de réponse [10].

Le temps de réponse : temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec l'espèce cible à détecter.

La durée de vie : période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant

I.3. Capteur chimique et biochimique :

I.3.1. Définition :

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche sensible chimio-sélective ou bio-sélective « figure I.2 » chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte) et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques en un signal exploitable [11]. Enfin, le signal transmis est analysé et transformé en une information simple pour l'utilisateur (tension ou courant). Outre ces trois fonctions : Reconnaissance, Transduction et Analyse, nécessairement présentes dans tout capteur, une fonction d'amplification est utile pour accroître la sensibilité du capteur [12].

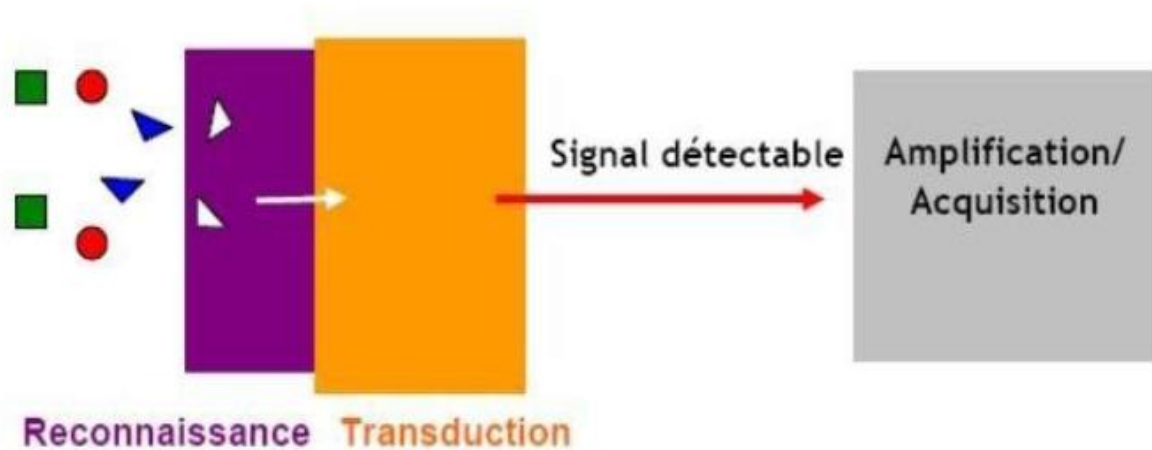


Figure I.2 : Schéma de principe d'un capteur chimique [2].

I.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 [14]. Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et/ ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec une espèce chimique pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Cette dernière est souvent optimisée par dépôt du matériau (cas des oxydes métalliques, polymères) [13].

I.3.3. Méthode de transduction :

Même si la capacité de reconnaissance spécifique d'analytes est assurée par la couche sensible, un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur. Une méthode de transduction doit donner des informations non seulement sur la qualité de la reconnaissance mais aussi sur la quantité d'analytes reconnus. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérées ou consommées [2].

I.3.3.1. Transducteur optique :

Une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les capteurs chimiques mais aussi les biocapteurs. La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques comme l'indice de réfraction, par des propriétés d'absorbance des analytes ou par des changements opto-chimiques de la zone de transduction. Le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée [2].

I.3.3.2. Transducteurs mécaniques :

Les méthodes de transduction mécanique sont principalement basées sur la génération et la détection d'ondes mécaniques ou acoustiques. De nombreuses investigations sont apparues récemment avec le développement des microsystèmes. En effet, la réduction en taille, nous le verrons, va dans le sens d'une augmentation de la sensibilité, car le rapport surface/ volume augmentant, les phénomènes situés en surface ont tendance à devenir prépondérants [2].

I.3.3.3. Transducteurs électrochimiques :

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [14]. Les transducteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométrique (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité) [15]. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter.

Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique (l'oxydoréduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant [16].

I.4 Les biocapteurs :

I.4.1. Définition et fonctionnement générale du biocapteur :

Le biocapteur est un outil analytique permettant, grâce à l'alliance entre une entité biologique et un transducteur, de déceler un phénomène biologique ou physiologique, le convertir en une indication physique mesurable, quantifiable et simple à exploiter [17].

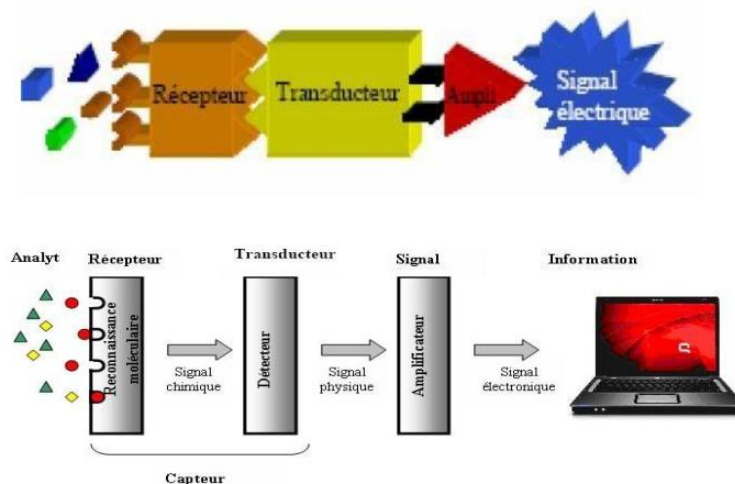


Figure I.3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur.

En ce qui concerne les transducteurs, des avancées majeures ont été faites grâce à la miniaturisation qui a notamment permis de développer des micro-électrodes. Les fibres optiques ont, pour leur part, facilité la détection de signaux biologiques par absorbance ou fluorescence [2].

I.5. Capteurs électrochimiques :

I.5.1. Rappel électrochimique :

I.5.1.1. Définition :

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique [2].

I.5.1.2. Objet de l'électrochimie :

L'électrochimie étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

- **Les piles ou cellules galvaniques :** elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.
- **Les électrolyseurs :** l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

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

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

- **Les processus faradiques** : ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.
- **Les processus non faradiques** : ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal-solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge [2].

I.5.1.3. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques :

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

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

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

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

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

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

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

Une anode se comporte comme un oxydant très puissant et lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, des électrons sont arrachés aux composés et aux ions situés à proximité de l'anode ; les réactions dépendent bien sûr du milieu électrolytique dans lequel on travaille [2].

I.6. Classification des capteurs électrochimiques :

I.6.1. Principe :

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

Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont : les capteurs potentiométrique, conductimétriques et ampérométriques, les capteurs chimiques à base de fibres optiques [18].

I.6.2. Les capteurs ampérométriques :

Les méthodes ampérométriques exploitent des réactions d'oxydoréduction qui engendrent par l'application d'un potentiel spécifique de l'espèce électro active, des échanges d'électrons entre un métal d'électrode et une solution. Le courant électrique induit par ces réactions chimiques est appelé "courant faradique" et dépend linéairement de la concentration de la cible dans l'analyte. Dans le cas des biocapteurs ampérométriques, les éléments de reconnaissance biologique qui réagissent sélectivement avec l'analyte d'intérêt

Sont principalement des réactions enzymatiques ou des mécanismes anticorps-antigène (biomolécules) [19]. Historiquement, nous pouvons distinguer trois générations de biocapteurs ampérométriques basés sur des réactions enzymatiques, définies selon les différents mécanismes liés au transport électronique [20].

Les biocapteurs de première génération sont basés sur l'électro activité du substrat (ou produit) enzymatique. Ceux de deuxième génération utilisent des médiateurs redox, libres ou immobilisés sur la biomolécule. Enfin, la troisième génération est basée sur un principe de transfert électronique direct entre la biomolécule redox et la surface de l'électrode [21].

I.6.3. Les capteurs conductimétriques :

La mesure de la résistance d'une solution permet la déduction de la concentration de charges entre deux électrodes. La conductance d'une cellule de conductivité « Figure I.4 » est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule :

$$G = K \frac{A E}{S}$$

Où :

G : est la conductance (S).

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

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

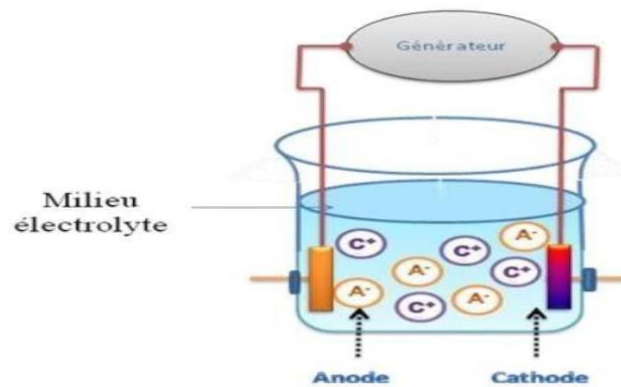


Figure I.4 : Schéma de principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions.

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

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

Notre travail porte sur la mise au point de capteur potentiométrique. Nous allons les décrire plus en détails dans ce qui suit [2].

I.6.4. Capteurs potentiométriques :

Le fonctionnement des capteurs potentiométrique est basé sur la mesure d'une différence de potentiel entre l'électrode sélective et une électrode de référence disposées dans la solution à analyser « Figure I.5 ». Au cours d'une fluctuation d'activité de l'espèce à détecter, l'interface membrane –solution est le siège de phénomènes interfaciaux. Il s'établit consécutivement à ces phénomènes un équilibre de potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface [2].

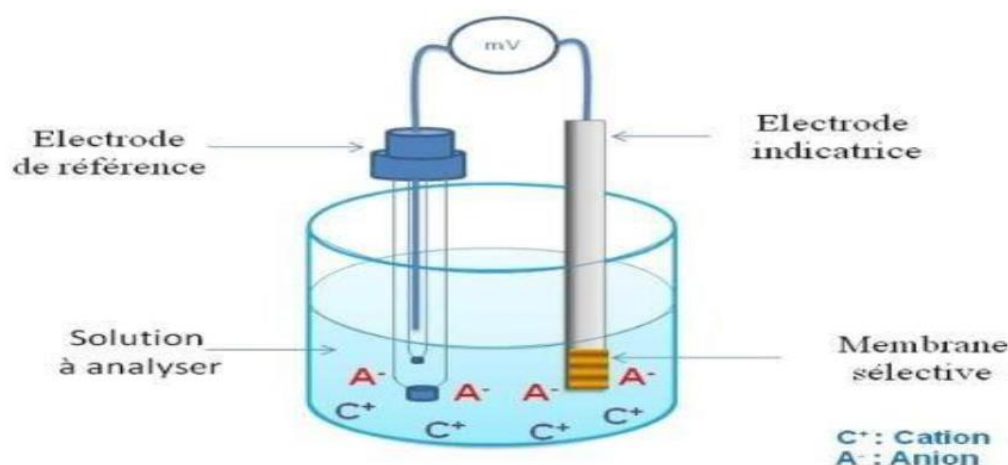


Figure I.5 : Principe de mesure potentiométrique (accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice).

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

I.6.4.1. Capteurs potentiométriques à base de membrane polymère :

Ces membranes sont constituées de polymères permettant la reconnaissance de l'espèce à détecter. Les polymères les plus utilisés sont le polychlorure de vinyle [22], les polysiloxanes [23,24], et le polyuréthane [25].

I.6.4.2. Capteurs potentiométriques à base de membrane solide cristallisée :

Ces membranes regroupent :

➤ **Les membranes polycristallines :** Ces membranes à base de matériaux peu solubles, sont généralement obtenues sous forme de pastilles. Les matériaux sensibles sont par exemple des mélanges $Ag_2S^- AgX$, avec $X=Cl, Br, I$ respectivement sensible seaux ions Br^- , Cl^- , I^- [26].

➤ **Les membranes monocristallines** : le matériau ionosensible est un monocristal. On peut citer à titre d'exemple les monocristaux à base de fluorure tel que La F_3 et CaF_2 pour la détection des ions F^- [27].

➤ **Les membranes à base de céramiques conductrices** : ces membranes sensibles sont conductrices par l'espèce à détecter. L'exemple le plus connu est celui des capteurs à base de NASICON pour la détection des ions Na^+ [28].

I.6.4.3. Capteurs potentiométriques à base de membrane vitreuse :

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

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

Les verres chalcogénures sont surtout utilisés pour la détection des ions lourds en solution [29]. Leurs caractéristiques particulières leur confèrent une sensibilité et une sélectivité remarquables vis-à-vis de nombreux ions [27]. D'autre part leur stabilité chimique et la possibilité d'adapter leur composition aux besoins expérimentaux fait des verres et des membranes chalcogénures en particulier des systèmes de choix pour des mesures in situ.

I.7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents types de capteur et en particulier les capteurs électrochimiques. Les principes du fonctionnement, les paramètres intervenant sur la réponse de capteur électrochimique ont été décrits.

Dans le but d'améliorer les performances d'analyse des dispositifs de détection (capteurs et biocapteurs), de nombreux travaux de recherche ont porté essentiellement sur la modification des électrodes conventionnelles par l'addition d'espèces électroactives à leur surface, ce que nous avons présenté dans ce chapitre.

-
- [1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/capteur>.
- [2] Zeghid sara- Etude de la sensibilité d'une électrode modifiée à base de polyaniline /Fer pour détecter l'acide urique - mémoire de master - Département de Génie industrielle- Université abbas laghrour khenchela-2020 / 2021.
- [3] 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
- [4] Georges Hasch, Les capteurs en instrumentation industrielle.
- [5] <http://www.esiee.fr/Francaio/enseignement/version-pdf/II-capteur.pdf>.
- [6] L.G Blum, P.R. Coulet, Biosensors principles and applications, Ed Marcel Dekker, New York, 1991.
- [7] P. Fabry, C. Gondran, Capteurs électrochimiques, Ellipses, Paris, 2008.
- [8] F. Baudoin, M. Lavabre, capteurs : principes et utilisation cours et exercices résolus, Editions Casteilla, Paris, 2007.
- [9] HALATA Meriem, Etude des biocapteurs, 20 Juillet 2016,13.
- [10] Alla PARASKIVA, Développement de membranes pour les capteurs chimiques potentiométriques spécifiques aux ions thallium et sodium, Thèse de doctorat, Mention chimie des matériaux, Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral-Côte d'Opale, 2017.
- [11] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vierberghe, P. Dubruel, Surface CoatingTechnologie, 203, 2009, 1366.
- [12] Nesrine HARFOUCHE, Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion, thèse de doctorat, ÉCOLE DOCTORALE Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin, Spécialité - Science des Matériaux, 2016 .

-
- [13] S. Suganuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S. Wakabayashi, "SO₂ gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism", *Solid State Ionics*, Vol. 126 (1999) ,pp. 175- 179.
- [14] Isabelle Zdanevitch, "Veille technologique capteurs de gaz ", Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l'Air. INERIS DRC - 00-23446- AIRE - rap567-3.doc- IZd.
- [15] Benoit Torbiero, "Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide ", thèse de doctorat, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2006)
- [16] THÈSE Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3ème cycle LMD en Électronique OPTION Systèmes, procédés et dispositifs pour l'électronique médicale Par Mme. Boutamine Meriem THEME, Soutenue le : 25/ 06/ 2014 ETUDE ET CARACTERISATION D'UN CAPTEUR CHIMIQUE A BASE DE COUCHES MINCES.
- [17] P. Fabry, C.Gondran. Capteurs électrochimiques. Paris : Ellipses Edition Marketing.2008.Pages multiples.
- [18] Humenyuk.I. « developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ». Thèse de l'institut national des sciences appliquéesdeToulouse.2005.
- [19] S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: "Advances in Electrochemical ScienceandEngineering",Edition.WILEY-VCHVerlagGmbH,2011
- [20] R. S. Freire, C. A. Pessoa, L. D. Mello and L. T. Kubota: "Direct Electron Transfer: An Approach for Electrochemical Biosensors with Higher Selectivity and Sensitivity", *J. Braz. Chem. Soc.*, 14-2 (2003) 230-243 [17]: JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., Les Capteurs
- [21] Ben Ali, M., et al., *Materials Science and Engineering*, 1998: p. C6: p.53-58.
- [22] Ali, M.B., et al., Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000.62(3): p. 233-237.

- [23] Levitchev, S.S., et al., Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997.44(1-3): p. 397-401.
- [24] Morf, W.E., *The principles of ion-selective electrodes and membranes transport*. New york: Elsevier scientific publishing company, 1981. 2.
- [25] Koryta, J., *Theory and applications of ion-selective electrodes: Part 5*. *Analytica Chimica Acta*, 1984. 159: p.1.
- [26] Fabry, P., et al., Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na⁺-selective electrode. *Sensors and Actuators*, 1988. 15(1): p. 33.
- [27] Mourzina, Y.G., et al., Copper, cadmium and thallium thin film sensors based on chalcogenide glasses. *Analytica Chimica Acta*, 2001. 433(1): p. 103-110.
- [28] Schoning, M.J., et al., Thin film sensors on the basis of chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 68(1-3): p. 254-259.
- [29] Mourzina, Y., et al., A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 71(1-2): p.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES D'ANALYSE

II.1. Introduction :

Dans tout travail expérimental, le bon choix de l'instrumentation est considéré comme étant une étape cruciale. Ainsi pour notre étude, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), la spectrophotométrie UV visible [1].

II.2. Voltamétrie cyclique :

II.2.1. Définition :

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée. On parle de voltamétrie cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes appelé « potentiel d'inversion » on appelle « cycle ».

Un aller-retour entre les deux bornes. On montre souvent le résultat en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel, un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (qu'on exprime en V/S).

Ce type de voltamétrie est utilisé pour étudier les propriétés des molécules qui peuvent être oxydées ou réduites en échangeant des électrons avec l'électrode de travail : Leurs potentiels d'oxydoréduction. Mais aussi dans certains cas-là vitesse de réaction couplées au transfert d'électrons[1].

II.2.2. Description :

Dans une expérience de voltamétrie. Comme dans d'autres expériences à potentiel contrôlé, on applique un potentiel à l'électrode de travail, et on mesure la réponse en courant, cette réponse est la somme d'un courant capacitif (dû à la charge de l'électrode) et à un courant faradique, résultant. D'un transfert depuis/vers l'électrode d'électrons impliqués dans des réactions d'oxydo-réduction. L'expérience consiste à explorer une <fenêtre de potentiel >, en balayant le potentiel d'électrode linéairement avec le temps entre deux limites, appelée <potentiel d'inversion >. Lorsqu'une limite est atteinte, le sens du balayage change pour revenir vers l'autre potentiel d'inversion. Cela implique que les espèces formées par exemple par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent éventuellement être réduites lors du second balayage (inverse). Cette technique simple est couramment utilisée par la caractérisation initiale d'un système redox (analyte). En plus de fournir une estimation du potentiel redox. Elle peut aussi donner de l'information sur la vitesse de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans ses différents états d'oxydation.

Le plus souvent, les espèces électroactives (analyte) sont dissoute en solution, mais il peut aussi arriver qu'elle soit absorbée ou greffées volontairement sur l'électrode. Un dispositif a trois électrodes est utilisé. Il s'agit d'utilise une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre électrode (assè appelée électrode secondaire ou électrode oxiliaire). Le potentiel est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le passage du courant par l'électrode de travail peut perturber la valeur de potentiel appliqué, la contre-électrode permet le passage du courant sans risque de perturbation. Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et de matériel d'électrode spécifique utilisée détermine le domaine d'électroactivité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réaction d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée) [1].

II.2.3. Technique de voltamétrie cyclique :

La voltamétrie cyclique est basé 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 (Figure II.1) et est caractérisée par la vitesse de balayage.

$$V = dE/dt$$

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

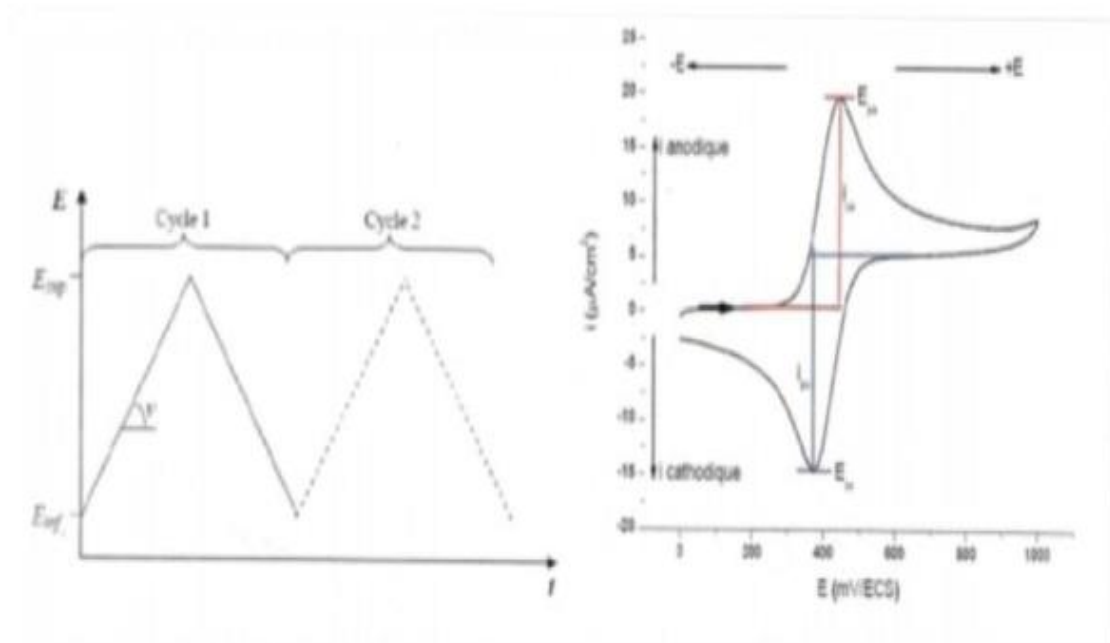


Figure II.1 : Balayage de potentiel, en fonction du temps, appliqué lors d'une voltamétrie cyclique et aspect du voltampéromogramme obtenu avec un couple redox Ox/Red réversible

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposé 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 [2]. 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 voltampéromogramme (Figure II.2)

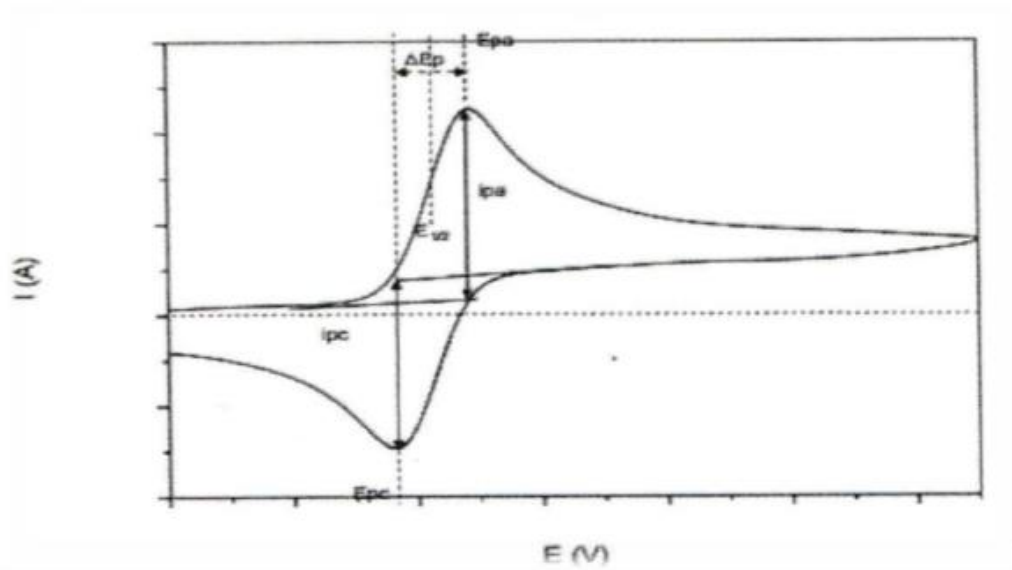


Figure II.2 : Voltampérométrie cyclique d'un couple Redox.

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

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) \quad (2.1)$$

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

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (2.2)$$

Sur la courbe de la (Fig II.3), il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation E_{pa} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation I_{pa} . Au potentiel du pic de réduction, on mesure le courant faradique I_{pc} . Le courant faradique est relié à la qualité d'espèce redox mesurée. Pour déterminer la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel $E_{1/2}$ (relation (2.1)) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel, ΔE_p (relation (2.2)), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié pour un système redox réversible, $\Delta E_p = 0.058/n$ (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) [3 ;4].

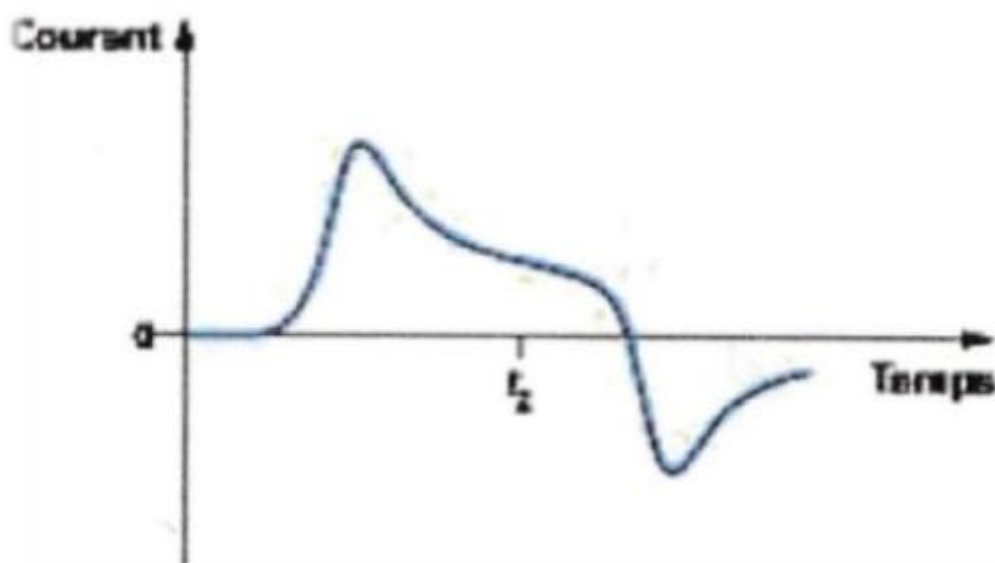


Figure II.3 : Variation du courant en fonction du temps

II.2.4. Principe du technique voltamétrie :

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.

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction [5].

II.2.5. Composants :

En générale, 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 (II.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 base 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 électrochimique à explorer.
 - ✓ Une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
 - ✓ Une électrode oxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.
- ✓ Un circuit électronique extérieur (potentiostat), auquel sont reliées les trois électrodes Permet l'application précise des fonctions potentielles et la mesure du courant résultant [6].

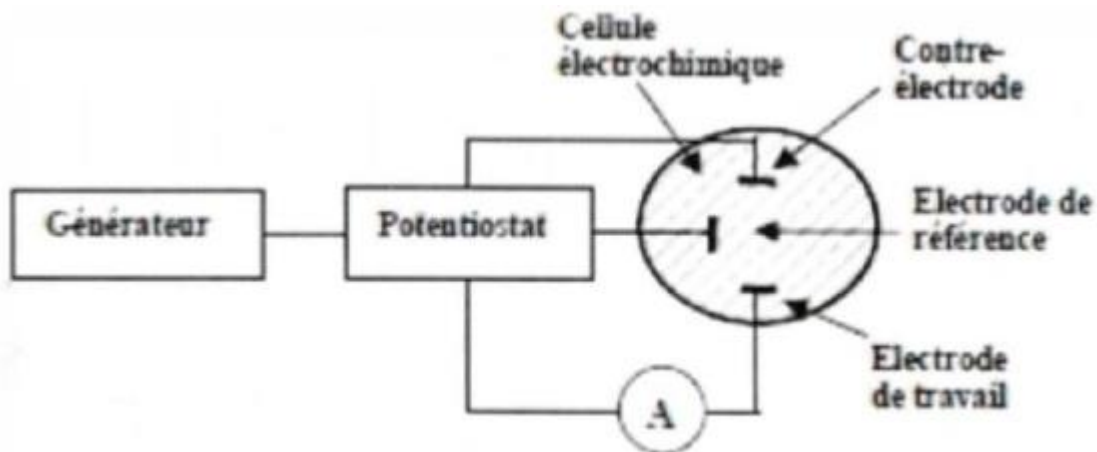


Figure II.4 : Dispositif expérimentale pour les mesures à potentiel contrôlé

II.2.6. Avantage de la voltampérométrie (voltamétrie) cyclique :

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

- La rapidité de mesure ;
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel ;
- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.

L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présente[7].

- La possibilité d'étudier des réactions inverse ;

➤ Les courbes voltampérométriques peuvent aussi être utilisées pour mesure des paramètres de cinétique : soit de cinétique électrochimique soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique [8].

II.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques d'élaboration.

Effectivement c'est dans ce contexte que nous avons opté pour cette technique afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés physiques. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme $400-4000\text{cm}^{-1}$ [10].

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface [11].

II.3.1.Principe de la spectroscopie IR :

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe la radiation et les intensités de l'absorption. La Figure II.5 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [12].

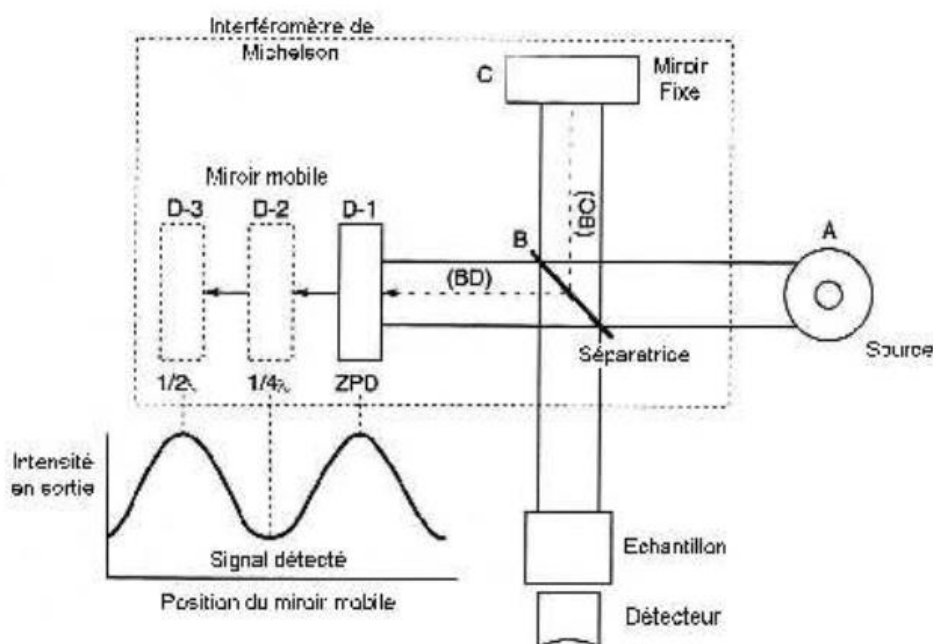


Figure II.5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

II.3.2. Spectroscopie UV-visible :

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

L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption [13].

II.3.3. Principe de la technique :

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

Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées ou h est la constante de Plank ($h = 6,631 \cdot 10^{-34}$ Js) [13].

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et à l'épaisseur traversée par la lumière.

La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmise, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT :

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

Où

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur à I_0)

I_0 : intensité de la lumière incidente K : coefficient molaire d'absorption L : épaisseur

C : concentration molaire de la solution en mol/dm³

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

- **La transmission T :**

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

- **L'absorbance A :**

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

II.3.4. Utilisation de la spectroscopie UV-visible :

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

- La pureté des substances chimiques.
- La composition d'un mélange dont les composants et leurs caractéristiques Spectrales sont connues.
- La constante d'un équilibre chimique dans les solutions.
- La constante de dissolution des substances absorbantes.

- La constante d'acidité ou basicité des substances chimiques [13].

II.3.5. Rappel sur le rayonnement UV :

Le domaine spectral UV-visible est divisé en deux plages de longueur d'onde

- Proche UV (185-400 nm)
- Visible (400-800 nm)

La radiation dans le domaine de l'ultraviolet (UV) et du visible ne constitue qu'une petite partie du spectre électromagnétique qui inclut d'autres formes de radi cosmique et rayon X. [13].

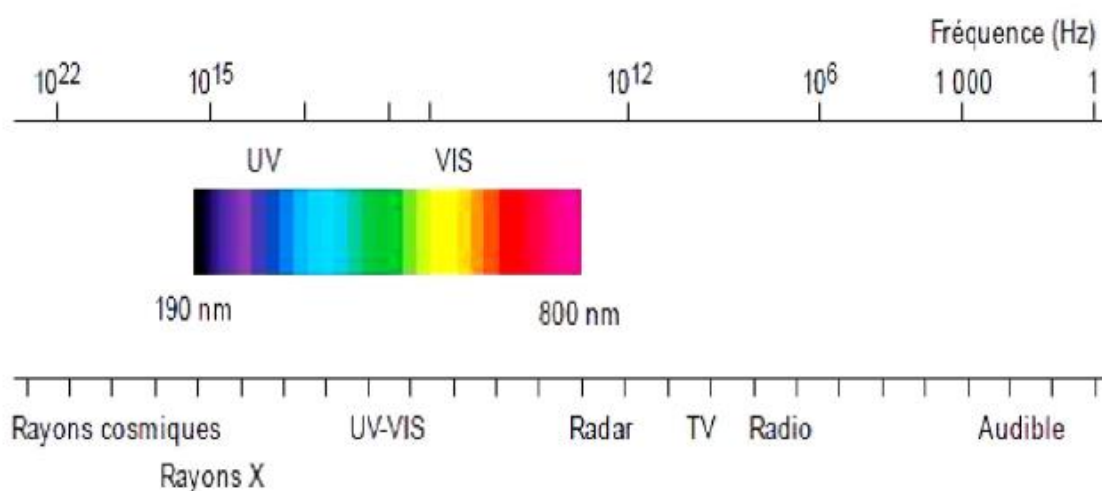


Figure II.6: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique[15].

L'équation suivante définit l'Energie associée à la radiation électromagnétique :

$$E = h \cdot \nu$$

Où E est l'énergie (en joules), h la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js) et ν la fréquence (en s^{-1}).

$$\text{Avec } \nu = c / \lambda$$

Où c'est la vitesse de la lumière (3×10^8 ms^{-1}) et λ est la longueur d'onde (en mètre). En spectrophotométrie UV-visible, la longueur d'onde est généralement exprimée en nanomètres ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [44].

II.3.6. Principe de la technique :

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 200 à 400 nm environ et visible (VIS) de 400 à 800 nm environ est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimique. Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-VIS appelées chromophore [16].

L'absorption de la lumière UV-VIS par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait de transition électroniques entre différents niveaux d'énergie. Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie E suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité. Le retour au plus bas niveau d'énergie, l'état fondamental, se produit par perte d'énergie sous forme de rayonnement [16].

II.4. Conclusion :

Les techniques d'analyse avancées telles que l'analyse par ultraviolet, l'infrarouge et la voltamétrie cyclique jouent un rôle essentiel dans le développement scientifique et technologique. Ces techniques permettent aux chercheurs d'étudier et d'analyser des échantillons avec une grande précision, ce qui facilite une meilleure compréhension.

Elles fournissent des informations précieuses sur la structure chimique et les propriétés physiques des composés, contribuant ainsi à leur identification et au suivi de leurs réactions. De plus, la voltamétrie cyclique est une méthode essentielle pour étudier les réactions électrochimiques, comprendre leurs mécanismes et leurs compositions.

Grâce à ces techniques, d'importants progrès peuvent être réalisés dans des domaines tels que la chimie analytique, les sciences de la vie et le développement de matériaux et de médicaments. Ce sont des outils puissants pour la recherche scientifique et l'innovation technologique, contribuant au développement de multiples domaines.

-
- [1] http://fr.wikipedia.org/wiki/voltamp%C3%A9rie_cyclique.
- [2] Djebbar Samira, Elaboration d'un capture électrochimique de graphique pour la détection du zinc (Zn^{2+}) p23.2016
- [3] <http://www.jove.com/science-education/5502/voltamtric-cycliquecv?language=french>.
- [4] F. bentabamémoire etude de la compléxcation de la électrommandée des cations méttaliques par quelques compose dithioliques université Kasdi merbah ouargla le 6/2014.
- [5] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [6] MOKHBI.Y.-CHAOUCH.K, 2005/2006 ; synthèse et étude électrochimie de quelque dérivé ferrocénique ; mémoire de fine étude d'ingénieur ; génie des procédés, (université Kasdi merbah Ouargla).
- [7] J. C. Helfrick, et I. A. Bottomley, *J. Anal Chem.* 81(2009) 9041_9047
- [8] I. Idrissi, « Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimique pour la détermination des ions ortho phosphaté , nitrate et ammonium », Thèse de l'université Mohammed. V. Agdal. Rabat. (2006).
- [9] M. MEURENS « *Amplification spectrale dans l'analyse des sucres par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier* » Université de Louvain AVH Association – 5th Symposium – Reims, March 1998.
- [10] M. COTTE, J. SUSINI, P. DUMAS « *les nouveaux développements en microspectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron* » Colloque SFμ-2007- Grenoble.
- [11] L. Martinez, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc, M. Cotte, S. Geiger ET G. Couarraze « *Cross-linking of chitosan and chitosan /poly (ethylene oxide) beads: A theoretical treatment* » *J. Contr. Release*, 02 septembre (2007) -vol 67, p (339-348).
- [12] « spectroscopie infrarouge » <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>.
- [13] OWEN T. principes fondamentaux de la spectroscopie UV-visible une introduction. Allemagne. Agilent Technologies. 2000.

[14] BENEDETTO D ; BREUIL P. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. Dossier Techniques de l'ingénieur, pages 1-20. 2007.

[15] NAFTI Y. contribution à l'étude de la cinétique de libération d'un principe actif : oxacilline sodique encapsulé en vue de déterminer les conditions de conservation. Ingénieur d'état : biologie : contrôle de la qualité et analyses : université Ziane Achour de Djelfa, Algérie. 2008.

[16] H. Etnet, M. Knoll; *Electrochemical characterization of uric acid and ascorbic acid at a platinum electrode*. Anal. Chim. Acta, 449 (2001) 129-134.

CHAPITRE III :
GENERALITES SUR LA POLYANILINE
ET L'ACIDE PICRIQUE

III. LA POLYANILINE :

III.1. Introduction :

Les polymères conducteurs constituent une grande famille de composés macromoléculaires qui combinent à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels, et les avantages des polymères (faible densité, mise en œuvre aisée, dans certains cas de bonnes propriétés mécaniques...), parmi eux, la poly aniline [1]. En réalité, il ne s'agit pas d'un nouveau matériau, elle est connue depuis plus d'un siècle et demi. Elle était déjà évoquée par *Runge* en 1834. Plus tard, *Fritzche* [2], a entrepris les premières tentatives d'analyses de ces produits appelés « noirs d'aniline ». En 1910, la polyaniline a été décrite par Green et Wood Head, comme colorant synthétique en textile [3].

Les propriétés de conduction de ce polymère étaient signalées pour la première fois dans les années 60. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 que la recherche sur la PANI a véritablement pris son essor [4].

La polyaniline constitue un cas à part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base, par exemple par protonation depuis son état semi-oxyde [5].

La polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 10^2 S/cm. Ses caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par Lee et al [2,5].

III.2. Formes de la polyaniline :

La polyaniline a été particulièrement étudiée pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en la substituant par des groupements divers. Ce produit est constitué d'unités amines (-NH-) et imines (=N-), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne [6]. elle peut être représentée sous la forme générale suivante [7].

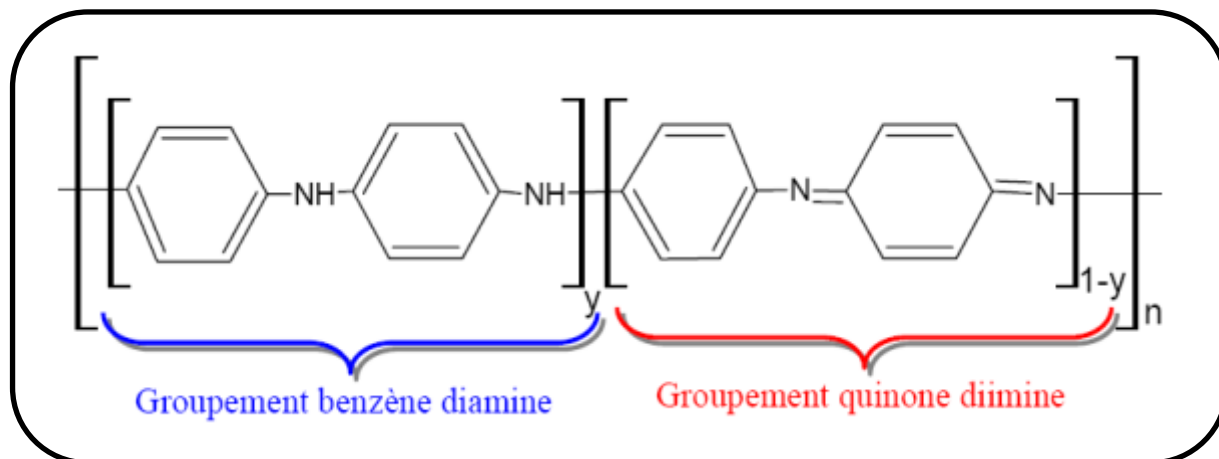


Figure III.1 : Formule générale de la polyaniline.

La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (figure III.2), les trois états principaux sont :

La Leucoéméraldine $y = 1$: solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.

L'éméraldine base $y = 0.5$: un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la PANI.

La Pernigraniline $y = 0$: solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide [8].

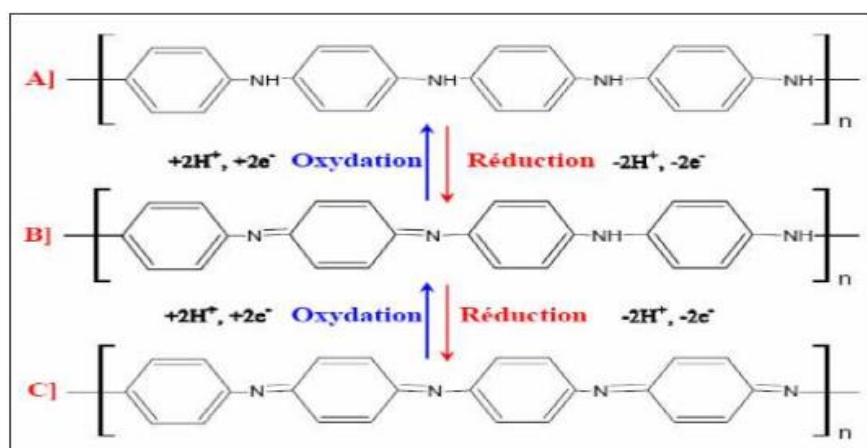


Figure III.2: Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites : (a) Leucoéméraldine base ; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base [9].

III.3. Synthèse de la Polyaniline :

La Polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydante par voie chimique, électrochimique [10 ,11] à partir de l'aniline ou par polycondensation [12]. Ce polymère peut être facilement préparé par polymérisation oxydante avec un rendement élevé, et une stabilité thermique [13].

La méthode électrochimique est facile à mettre en œuvre pour réaliser des films homogènes, de faible épaisseur sur les substrats conducteurs. Mais, elle permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères (aniline) et donc de contrôler la structure et la morphologie de polyaniline synthétisée. Les premiers articles décrivant la polymérisation électrochimique de l'aniline ont été édités dans le début des années soixante [14,15].

La méthode d'oxydation chimique met en jeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnels ; elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés. La méthode la plus utilisée est l'oxydation de la monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux, pour un pH de 1 à 3[16].

III.3.1. Synthèse chimique :

La polyaniline peut être synthétisée par une polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline. Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constituent une seule et même phase [22].

La méthode la plus utilisée est l'oxydation de la monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide H₂SO₄, pour un pH entre 1 et 3. A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1 :1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent Utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte) [23.24].

La méthode la plus connue est la polymérisation par oxydation chimique. Celle-ci peut se dérouler en milieu aqueux ou organique avec des oxydants tels que le persulfate d'ammonium (APS, (NH₄)₂S₂O₈), l'iodate de potassium (KIO₃), le permanganate de potassium (KMnO₄), le chlorure de fer (FeCl₃), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bromate de potassium (KBrO₃), le trioxochlorate de potassium (KClO₃) [17,18]. Le persulfate d'ammonium est l'oxydant le plus utilisé en raison de sa meilleure solubilité dans

l'eau. Il a été montré que la température de synthèse a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur son poids moléculaire [38].

La polyaniline de masse moléculaire élevée est produite à de faibles températures de polymérisation [19,20]. Les propriétés du polymère sont aussi influencées par le rapport molaire du monomère sur l'oxydant [21].

III.3.2. Synthèse électrochimique :

La synthèse électrochimique est effectuée dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert oxyder le polymère, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline cette dernière est réalisée à courant ou intensité contrôlée, à température ambiante. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées [25].

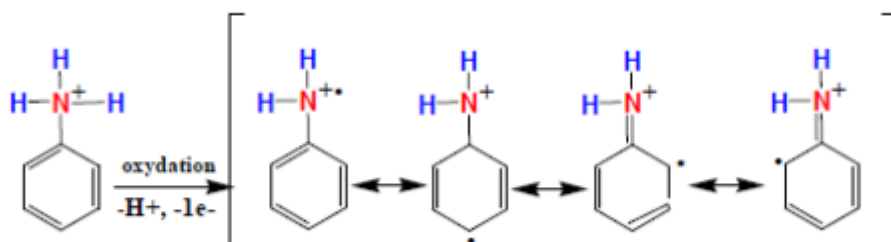
III.4. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline :

La polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydative par voie chimique, électrochimique [26 ,27], ou par catalyse enzymatique [28] à partir de l'aniline ou par polycondensation [29].

Le mécanisme de la polymérisation oxydative a été étudié par plusieurs auteurs [30 , 31]. Ce mécanisme propose la formation des trois formes de la PANI (éméraldine base, pernigraniline et éméraldine sel) au cours de la synthèse de la polymérisation de l'aniline.

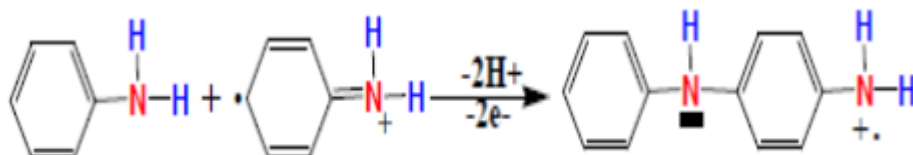
La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).

- La formation du cation radical d'aniline

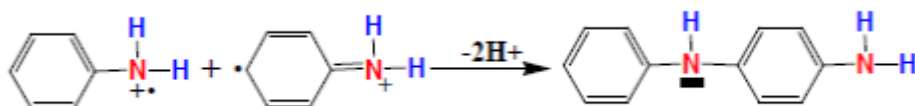


Dans la prochaine étape, deux mécanismes de couplage sont proposés: La substitution électrophile du cation radical formé à une molécule neutre de l'aniline

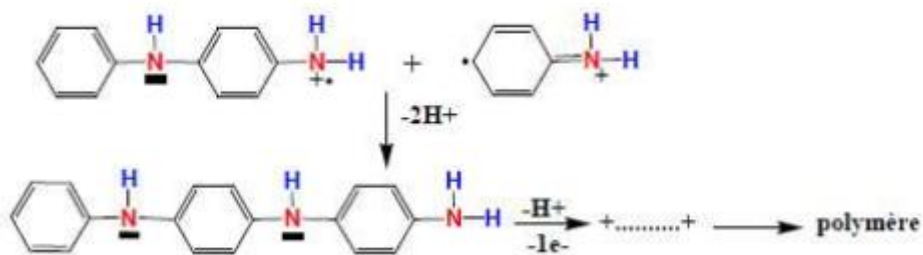
- Dimérisation de deux cations radicaux
- Première étape de la propagation de chaîne



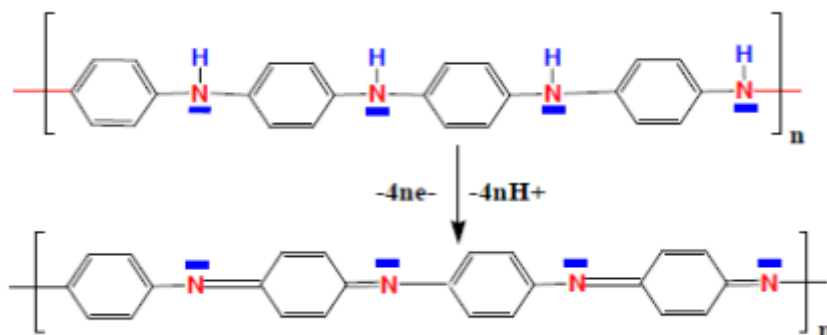
- Couplage de deux cations radicaux.



- Propagation de la chaîne de polyaniline.



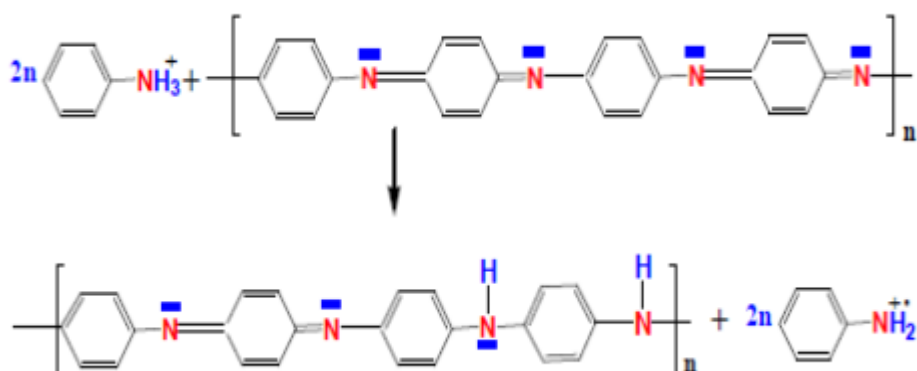
- Oxydation de la leucoéméraldine base en pernigraniline.



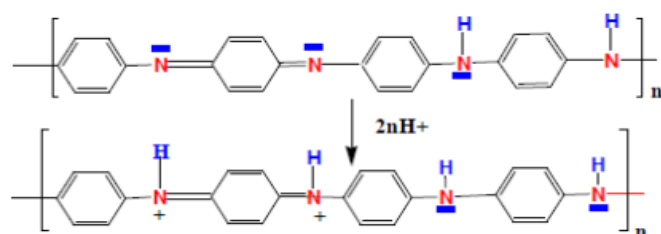
La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la pernigraniline subit d'avantage d'oxydation.

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

- Propagation de la chaîne de polyaniline

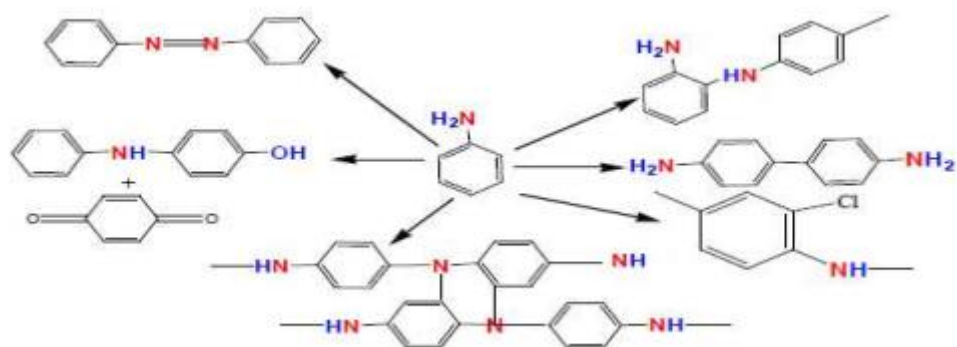


- Protonation de l'éméraldine base.



Enfin, il devrait être mentionné qu'en plus de la formation idéalisée de la chaîne couplée de PANI dans les réactions décrites ci-dessus, quelques réactions secondaires ont été également identifiées [32].

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



Toutes ces réactions présentent des éléments indésirables à la structure de PANI et sont considérées en tant que défauts de chaînes [16].

III.5. Solubilité :

La polyaniline est généralement insoluble dans les solvants organiques tel que l'alcool et en milieu aqueux.

Desurville et Coll [33], et Doriomedoff [34], ont trouvé que la solubilité de la polyaniline est faible même dans les solutions très acides.

En raison de son insolubilité, la polyaniline n'a pu être utilisée comme inhibiteur de corrosion [35,36]. Actuellement, pour obtenir un polymère soluble, deux méthodes sont utilisées :

La formation d'un sel de polymère avec utilisation d'un agent dopant anodique qui favorise la dissolution. S.LI et COLL o, réussi à synthétiser une polyaniline soluble en utilisant un agent dopant de large taille moléculaire tel que l'acide toluène -p- sulfonique, acide sulfanilique [37].

La synthèse du polymère à base d'aniline substituée avec des groupements appropriés ; capables d'exercer une tension stérique sur les cycles phénol adjacents ce qui rend la chaîne du polymère plus flexible et peut aboutir un polymère soluble [38].

III.6. Dopage de la Polyaniline :

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydoréduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la polyaniline subit un dopage de type p. De cette façon, on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S.cm^{-1} . Il en résulte une richesse de comportement et des propriétés tout à fait uniques qui font l'intérêt de ce polymère [40]. Le dopage protonique offre également l'avantage de présenter

une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir moment où ces derniers présentent une fonction acide [41 ,42].

L'utilisation d'acides organiques fut introduite en 1992 par Cao *et al.* [43] qui montrèrent que la PANI pouvait être dopée par des acides organiques fonctionnalisés qui jouaient à la fois le rôle de dopant et de surfactant. Parmi les fonctions dopantes acides, on trouve principalement le groupement acide sulfonique [43 ,44], qui permet en général un bon dopage et une mise en œuvre aisée [45]. il faut aussi souligner l'importance du solvant utilisé pour le dopage et la mise en œuvre [46]. En effet les propriétés des PANI dopées dépendent non seulement de la qualité de la PANI (selon le mode de synthèse et de purification) et des propriétés du dopant associé, mais également du mode de mise en œuvre et des interactions spécifiques entre les différents composants. Pour expliquer l'influence du solvant de mise en œuvre, MacDiarmid *et al.* [47]. introduisirent la notion de *dopage secondaire* qui rend compte des interactions du solvant avec la PANI et/ou le dopant favorisant une certaine organisation des chaînes dans le matériau. Ainsi Rannou *et al.* [48]. ont montré que la délocalisation électronique des porteurs de charge pouvait être ajustée en sélectionnant le couple dopant/solvant de façon appropriée.

Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible rendant l'éméraldine base en un conducteur par la protonation des atomes d'azote, pour aboutir a un sel d'éméraldine sans modification de l'état d'oxydoréduction de la polyaniline. Cette réaction est rendue possible par les propriétés acido-basiques de la PANI .

En effet, des études ont montré que la PANI possède deux pKa égaux a 2,5 et 5,5 respectivement attribués aux fonctions quinone diimines et benzène diamines. La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites.

Imines ($-N=$). Le taux de dopage de la polyaniline peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un taux maximum de 50% molaire (correspondant a la protonation totale des sites imines) [16].

Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzéniques. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères et s'accompagne également de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité [16].

La conductivité électrique est fonction de deux facteurs étroitement liés l'un par rapport à l'autre : le degré d'oxydation et le degré de protonation du polymère. Pour obtenir un maximum de conductivité électrique, la polyaniline doit d'abord être oxydée à 50%, de sorte qu'il contient un nombre égal d'unité quinoïde et benzénoïde [49].

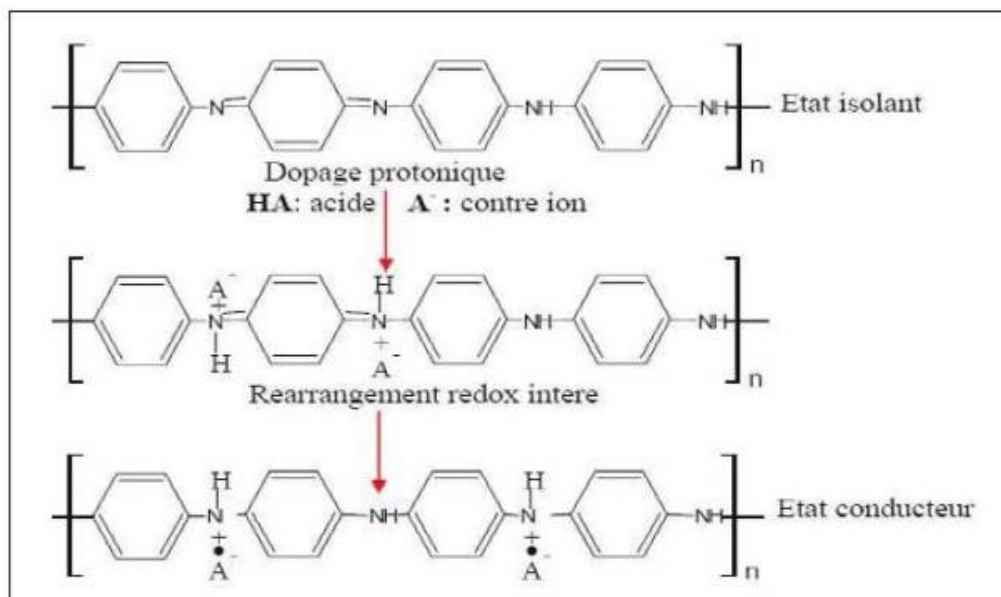


Figure III.3 : Dopage protonique de la polyaniline.

III.7. Application de polyaniline :

La polyaniline est parmi les polymères conducteurs les plus commercialisés des polymères conducteurs. Parmi les premières applications de la polyaniline, on trouve le domaine des batteries organiques, grâce au caractère réversible de leur dopage. La PANI peut être employée dans la protection des métaux contre la corrosion, ils sont utilisés dans le secteur aéronautique, naval, ou dans la récupération des eaux usées. Du fait de leur niveau élevé de conductivité, de leur constante diélectrique qui est inférieure à celle des métaux, la polyaniline et ses composites sont des bons candidats pour le blindage électromagnétique. Enfin, on peut citer d'autres applications : emballage anti-statique et dans la microélectronique : comme condensateurs, miroirs et fenêtres électrochromiques, diodes luminescentes... [50,51].

III.8. L'acide picrique :

Acide picrique est l'expression commune pour le composé chimique 2,4,6-trinitrophénol, également appelé acide carbo-azotique ou mélinite, de formule $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-OH}$.

Il a été découvert par Peter Woulfe en 1771 à la suite de l'action de l'acide nitrique sur l'indigo. En 1885, le chimiste Eugène Turpin l'a redécouvert et stabilisé dans du coton pressé, pour le rendre utilisable comme explosif sous le nom de mélinite

En 1799, le chimiste français Jean-Joseph Welter l'obtint par action de l'acide nitrique sur de la soie. Le produit recueilli, jaune et amer, fut longtemps désigné sous le nom de « Jaune amer de Welter ». C'est un solide cristallin jaune fabriqué à partir du chlorobenzène. C'est un composé très réactif (explosif, comme tous les composés hautement nitrés, par exemple le trinitrotoluène ou la nitroglycérine), de puissance dépassant légèrement celle du TNT.

Il attaque la plupart des métaux en produisant des picrates très instables et également explosifs (choc, friction, feu ou autre source d'ignition) [52].

III.8.1. Définition :

L'acide picrique est le nom commun du 2,4,6-trinitrophénol, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. À l'état solide, il se présente sous forme de cristaux jaunes de formule $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$. Sous forme de poudre sèche, l'acide picrique est très sensible aux chocs et aux frottements : la chute d'une masse de deux kilogrammes d'une hauteur de 36 centimètres sur un morceau d'acide picrique solide provoque une détonation plus rapide et plus puissante que celle du TNT. Il s'enflamme à 122 °C et explose spontanément à 300 °C : c'est pourquoi il a abondamment été utilisé durant les guerres coloniales et la première guerre mondiale pour fabriquer des obus. Pour le stabiliser (on parle d'acide picrique « flegmatisé »), on le conserve à 33 % d'eau dans des tubes en verre [53].

III.8.2. Propriétés physico-chimiques de l'acide picrique :

III.8.2.1. La structure :

L'acide picrique est le nom commun du 2,4,6-trinitrophénol, de formule brute $C_6H_3N_3O_7$. À l'état solide, il se présente sous forme de cristaux jaunes de formule $(NO_2)_3C_6H_2OH$ [52].

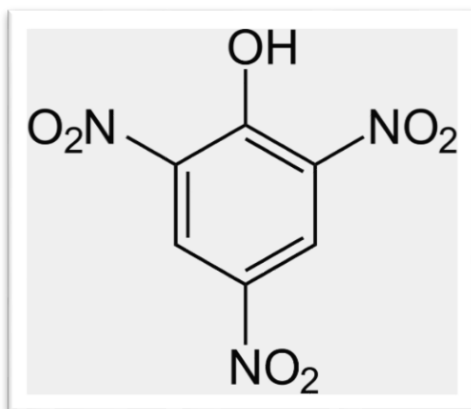


Figure III.4 : Structure chimique de la molécule l'acide picrique

III.8.2.2. Propriétés physiques :

- Masse molaire : 229,10 g/mol.
- Densité : 1,763 g/ml à 20 °C.
- Solubilité dans l'eau : 12,8 g/l à 20 °C.
- Point de fusion : 121,85 °C.
- Point d'ébullition : explosion au-dessus de 300 °C.
- Point d'éclair : 150 °C [53] .

III.8.2.3. Propriétés chimiques :

L'acide picrique est un composé chimique de formule brute $(NO_2)_3C_6H_2-OH$ et dont la masse molaire : 229,10 g/mol .

Solide de couleur jaune inflammable et explosif, l'acide picrique est un acide fort ($pK_a=0,4$), grâce à l'effet électroattracteur des trois groupes nitro qui favorise la dissociation du groupe OH [54].

III.8.2.4. Risques et précautions :

- Très corrosif, l'acide picrique pur ou mouillé à 30 % provoque une irritation de la peau, des yeux et des muqueuses.
- Par ingestion, il conduit à une intoxication grave et peut être mortel.
- Une inhalation ou une exposition chronique aux poussières peut provoquer une coloration jaune des yeux, de la peau et des cheveux et causer des dermatites.
- L'acide picrique réagit avec plusieurs métaux comme le plomb, le fer, le zinc, le nickel et le cuivre pour former des picrates, des sels très sensibles aux chocs, à la friction et à la chaleur. Il ne doit pas être entreposé sur un sol en béton, car il se forme du picrate de calcium très détonant.
- L'acide picrique flegmatisé ne doit pas être stocké plus de deux ans, car il peut alors sécher et former des cristaux avec risque élevé d'explosion [53].

III.8.2.5. Utilisations :

- Fabrication d'explosifs et d'allumettes.
- Combustible de fusée.
- Autrefois commercialisé comme remède contre les brûlures sous forme de solution aqueuse à 1 %.
- Fixateur en botanique et biologie pour observer des cellules au microscope.
- Réactif biologique (dosage de la créatinine dans le sang par la méthode de Jaffé).
- Réactif chimique (synthèse d'acide picramique et de chloropicrine).
- Colorant pour le verre, le bois, ou le textile.
- Traitement du cuir.
- Batteries électriques.
- Gravure de métaux [53].

III.9. Conclusion :

En conclusion, ce chapitre fournit une compréhension approfondie des caractéristiques et des applications de l'acide picrique et de la polyaniline. Il souligne également l'importance d'une détection efficace de l'acide picrique et met en évidence le potentiel des capteurs à base de polyaniline pour la détection de substances chimiques.

-
- [1] S. MARTINS, tétra- et poly(aniline) dopées par des a n-alcanesulfoniques:structures et propriétés électroniques, Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble I, Chapitre I, (2007).
- [2] M. Nazef, Mémoire de magister, Université de Boumerdès (2005), 70 Pages.
- [3] S. Carayon, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2005), 198 pages
- [4] P. Rannou, Poly(aniline) : Synthèse, mise en œuvre et vieillissement, Thèse de L'Université Joseph Fourier-Grenoble I, chapitre I, (1998) p 26.
- [5] K. Lee, S. Cho, S.H.Park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H.Lee., Metallic transport in polyaniline, *Nature*, 441, (2006) 65.
- [6] A. Pron, P. Rannou, *Polymer science* 27 (2002) 135.
- [7] Sandrine MARTINS, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, chapitre I, (2007)p13.
- [8] Jimmy Bouchard, mémoire de maître ès sciences, l'Université Laval, Canada, (2000).
- [9] J.P. Bonnet, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, Chapitre II, , (2004) p40.
- [10] PAYERNE Renaud, thèse doctorat, Université JOSEPH FOURIER – Grenoble I (2004).
- [11] X.X. Zhang, J.P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, Efficient Synthesis of WellDefined, High Molecular Weight, and Processible Polyanilines under Mild Conditions via Palladium-Catalyzed Amination, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 , (2000)7606.
- [12] N. V. Bhat, D. T. Seshadri, S. Radhakrishnan, *Textile Research Journal*, (2004).
- [13] Krzytof Bienkowski, thèse de doctorat, université de JOSEPH FOURIER-Grenoble I (2006)
- [14] Hubert Pages, thèse de doctorat, université de TOURS (2001)

-
- [15] J.P. Bonnet, Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, , (2004)p40.
- [16] MOUZALI saida-Synthèse de polymère semi conducteur, sa caractérisation et amélioration de sa conductivité électrique par dopage-MAGISTER-Génie Des procédés- UNIVERSITE FERHAT ABBES-SETIFALGER .
- [17] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1–15.
- [18] A. Malinauskas, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer* 42 (2001) 3957– 3972
- [19] P.N Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, A.M. Kenwright, Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline, *Polymer* 37 (1996) 3411–3417
- [20] L. Alcacer, *Conducting Polymers, Special Applications*, D. Reidel Publishing Company, 1987
- [21] A. Pron, F. Genoud, C. Menadro, M. Nechtschein, The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synth. Met.* 25 (1988) 193–201
- [22] Mezhoud Fatiha - POLYMERES CONDUCTEURS -Master ,Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj , Département Sciences de la Matière ,2013
- [23] S. S. HARDAKER, R. V. GREGORY, “Polyaniline” In: J. E. MARK, “Polymer Data Handbook”, Oxford University Press, Inc. 1999, pp 271-275
- [24] I.D. RAISTRICK, “ElectrochemicalCapacitors” In: J. MCHARDY, F.LUDWIG, “Electrochemistry of Semiconductors”, Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A, 1991, pp 340-342
- [25] Geniès.E.M; A. Boyle; M. Lapkowski; C. Tsintavis, *Synthetic Metals*, 1990, 36, 139.

-
- [26] B. M. Sheikh-Ali and G. Wnek, « Advanced polymeric materials: functional electroactive polymers, in chemistry of advanced materials »: an overview, Ed. L. V. Interrante et M.J. Smith, ISBN., Wiley, (1998).
- [27] A. L. Cholli, M. Thiyagarajan, J. Kumar, V.S. Parmar, Pure, Appl. Chem., 77, 339(2005).
- [28] X.X. Zhang, J.P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, , J. Am. Chem. Soc., 122, (2000)7606.
- [29] M. Breitenbach, K.H. Heckner, J. Electroanal. Chem. 43, (1973)267.
- [30] G. Zotti, S. Catarin, N. Comisso, J. Electroanal. Chem. 239, (1988) 387.
- [31] I. Wielgus, Ph.D.dissertation, Warsaw University of Technology, 2000, p.13-14.
- [32] J. STEJSKAL, R. G. GILBERT, Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, (2002) 857–867. 84, (1997)55.
- [33] M. Doriomedoff, F .H/ Cristofini, R. De Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu et R. Buvet, J . Chim. Phys, 68(1971)1055.
- [34] E. M. Geniés, M. Lapkowski et C. Tsintaris, J. Chem. 12, 1988, 181.
- [35] S. Sathiyanaara Yanan, Balakrisham, S. K. Dhawan et D. C. Trivedi. Electrochemica Acta, vol 39 n°6(1994)pp 831-837.
- [36] S. Sathiyanaara Yanan, S. K. Dhawan et D. C. Trivedi et Balakrisham. Corrosion science vol 33 n°12(1992)pp 1831-1837.
- [37] S, Li, Y. Cao et Zxue. Synth. Net, 20 (1987) 141.
- [38] Y. Wei, W. w. Focke. g .e. w nek. A. Ray et A. G. Mac Diarmid. J Phys. Chem 93 (1989) 495.
- [39] T. Kobayayashi, H. Yonegam and H. Tamura, J. Electronal. Chem, 196(1984)419, 177(1984) 281, 293.

-
- [40] G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, G. Schiavon, Synthesis and Characterization of Polyaniline Derivatives: Poly(2-alkoxyanilines) and Poly(2,5-dialkoxyanilines), *Chem. Mater.*, 7, (1995)33.
- [41] M. Geniès, P. Noel, Synthesis and polymerization of *o*-hexylaniline :
Characterization of the corresponding polyaniline, *J. Electroanal. Chem.*, 310, (1991)89.
- [42] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, *Synth. Met.*, 48, (1992)91.
- [43] O. T. Ikkala L.O. Pietilä, L. Ahjopalo, H. Österholm, P.J. Passiniemi, On The Molecular Recognition and Associations Between Electrically Conducting Polyaniline and Solvents, *J. Chem. Phys*, 103, (1995) 9855.
- [44] A. Pron, W. Luzny, J. Laska, Thermally processable polyaniline protonated with diphenylphosphate: preparation and structural aspects, *Synth. Met.*, 80, (1996) 191.
- [45] A.G. MacDiarmid, A. J. Epstein, The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synth. Met.*, 65, (1994), 103.
- [46] O.T. Ikkala, L.O. Pietilä, P. Passiniemi, T. Vikki, H. Österholm, L. Ahjopalo, J.E. Österholm, Processible polyaniline complexes due to molecular recognition: Supramolecular structures based on hydrogen bonding and phenyl stacking, *Synth. Met.*84, (1997)55.
- [47] P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, Spectroscopic, Structural and Transport Properties of Conductive Polyaniline Processed from Fluorinated Alcohols, *Macromolecules*, 31, (1998) 3007.
- [48] B. Serban, M. Bercu, S. Voicu, M. Mihaila, Gh. Nechifor and C. Cobianu. 1-4244-0109-7/06/\$20.00 ©D 2006 IEEE.
- [49] Nicolas Drolet, Mémoire de maître des sciences (M. Sc) Université de LAVAL (2001).

[50] J1. Wojkiewicz, S. Fauveaux and JL. Miane. IEEE, June 25-29, 2001, Eindhoven, the Netherlands 46.

[51] Erika Hrehorova, Valery N. Bliznyuk, Alexander A. Pud and Valery V. Shevchenko, Kateryna. 10.1016/j.polymer 05.2007. 65.

[52] <https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/acide-picrique/>

[53] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-acide-picrique-18469/>

[54] https://dictionnaire.acadpharm.org/w/Picrique_%28acide%29

CHAPITRE IV :
RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. Introduction :

L'acide picrique est un composé chimique dangereux produit par les explosifs. Il est largement utilisé dans l'industrie de la teinture. Cependant, en raison de sa forte toxicité, il représente un grave danger pour l'environnement. Par conséquent, des efforts considérables ont été déployés afin de développer des techniques efficaces pour dégrader et éliminer en toute sécurité l'acide picrique. La polyaniline peut être utilisée comme matériau de détection pour l'acide picrique.

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

IV.2. Réactifs et Produits utilisés :

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

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

Produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	Pureté (%)
Aniline	C_6H_7N	93,13	1,2	/
Acide picrique	$C_6H_3N_3O_7$	229,10	1,76	100
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,079	1,84	95
Acétone	C_3H_6O	58,08	0,79	/
L'éthanol	C_2H_6O	46,07	/	/
L'eau bidistillée	/	/	/	/
Chlorure de potassium	KCL	74,55	1,98	99,6
Peroxydisulfate d'ammonium PDS	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,18	/	/
Chlorure de nickel	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,69	3,55	99,97
Ferricyanure	$Fe [(CN)_6]^{-3}$	329,24	/	/
Ferrocyanure	$Fe [(CN)_6]^{-4}$	368,34	/	/
Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	$[CH_3(CH_2)_{15}N(C_3H_7)_3] Br$	364,46	/	/
Tétrahydrofurane (THF)	C_4H_8O	72,105	/	99,9
Eau oxygénée	H_2O_2	34,01	1,46	100

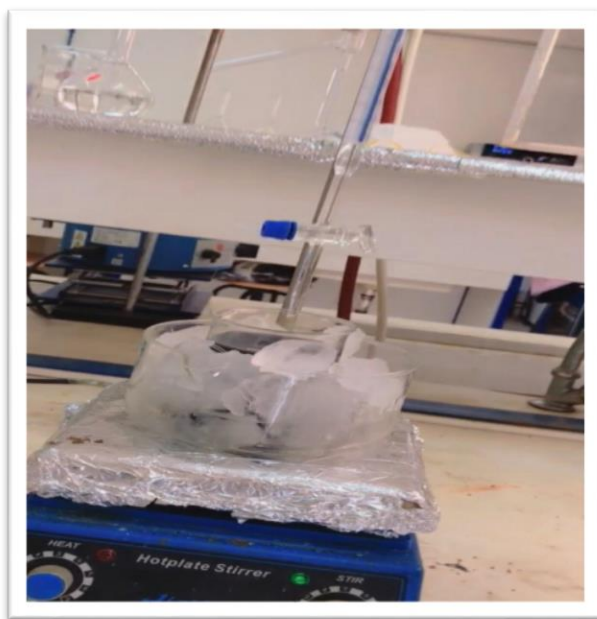
dihydrogénophosphate de sodium	NaH₂PO₂ - 2H₂O	156.01	/	/
d'hydrogénophosphate de sodium	Na₂HPO₄ - 2H₂O	177.9	/	/

IV.3. Matériel :

- potentio/galvanostat SP 300
- Spectromètre UV
- Spectromètre FTIR
- Agitateur magnétique
- Vortex
- Electrode de carbone vitreux
- Electrode de référence : argent/chlorure d'argent (Ag, AgCl | KCl (saturé))
- Electrode de platine
- Micropipettes
- Fioles jaugées
- Pipettes graduées
- Burette
- Bêchers
- Balance analytique
- Cristalloire
- Pissette d'eau
- Papier filtre
- Papier de polissage

IV.4. Synthèse de la polyaniline-Nickel par voie chimique :

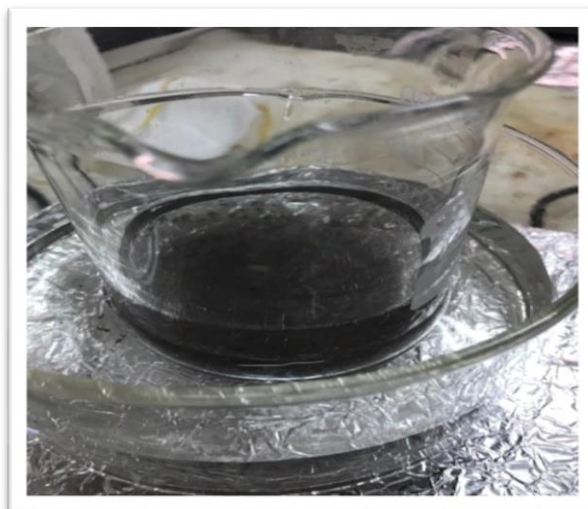
La synthèse de PANi/Ni a été réalisée par une méthode de polymérisation chimique. Une solution de CTAB 2 mM ($v = 10\text{ml}$) a été préparée dans 0,1 M de H₂SO₄. Ensuite 30 mM de la solution d'aniline a été ajoutée, la solution résultante a été agitée avec un agitateur magnétique pendant 30 minutes. Le bécher a été transférée dans un bain de glace et la température a été maintenue en dessous 0 ° C pour la suite 30 ml de 25 mM du NiCl₂. 6H₂O a été ajouté goutte à goutte pendant 30 min.



Ensuite, une solution de PDS 50 mM ($V = 40$ mL) pré-refroidie a été ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline sans agitation continue pendant 30 minutes. À cette étape, la solution prend une couleur jaune clair



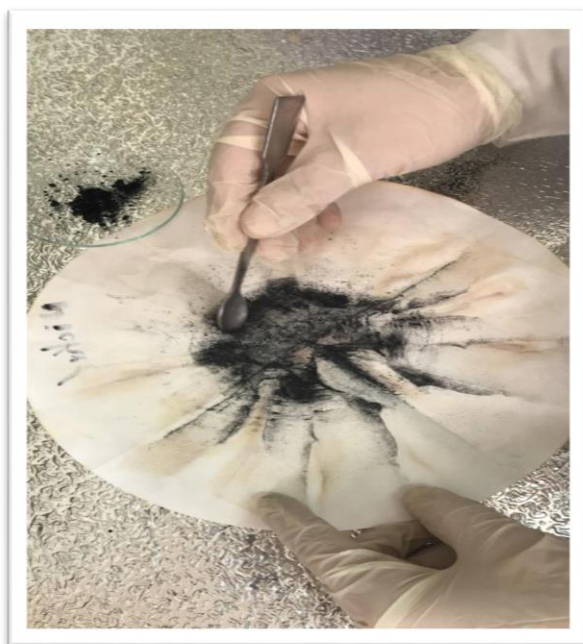
- Après 12h on obtient une solution colloïdale de couleur vert foncé.



- Le précipité obtenue a été filtré et lavé plusieurs fois respectivement avec de l'eau Distillé et de l'acétone.



- Le complexe PANi / Ni purifié a été séché à température ambiante



- Le composite PAni /Ni résultant est utilisé pour d'autres études électrochimiques.

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

IV.5. Propriété électrochimique de l'électrode de travail :

IV.5.1. Nettoyage de l'électrode de travail :

Il est nécessaire que l'électrode soit nettoyée avant toute analyse. Un traitement différent s'avère nécessaire pour ces électrodes à cause de leur épaisseur et de leurs différentes conceptions. En effet les électrodes de travail sont nettoyées en deux étapes. L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min. Ensuite, elle est séchée sous flux d'air. La deuxième étape de nettoyage est la plus importante où l'électrode de travail est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%), H_2SO_4 , et de 1/3 d'eau oxygénée, H_2O_2 .

L'échantillon est laissé 3 minutes dans la solution. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau ultra pure et séchée à l'air ambiant.

IV.5.2. Les étapes de nettoyage :

Dans ce nettoyage l'électrode de travail sont nettoyées en trois étapes :

- **Nettoyage mécanique :** l'électrode de travail est nettoyée avec un papier de polissage.
- **Nettoyage chimique :** L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min.

En cas de forte contamination de l'électrode de travail, nous utiliserons un nettoyage en profondeur en la plongeant dans une solution de « piranha », Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de 1/3 d'eau oxygénée (H_2O_2).

- **Nettoyage électrochimique** : cette étape est la plus importante où la procédure de nettoyage est électrochimique et consiste à un balayage du potentiel entre $-1,0$ et $+1,0$ V appliqué sur la surface de l'électrode dans une solution de $0,5$ M NaOH avec une vitesse de balayage de 50 mV /s pendant 20 cycles.

Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau pure et séchée à l'air ambiant.

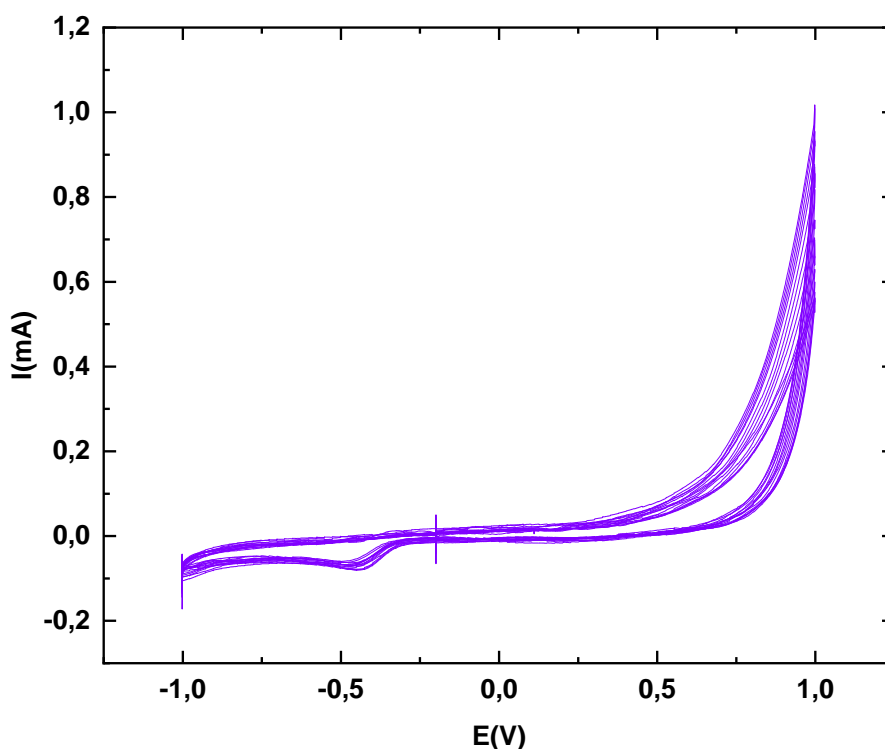


Figure IV. 1 : Voltammogrammes cycliques de nettoyage électrochimique de l'électrode de travail en carbone vitreux à un potentiel de $-1,0V$ à $+1,0V$ et une vitesse de balayage de $50mV.s^{-1}$ pendant 20 cycles

IV.5.3. Préparation des solutions :

- Préparation de la solution Cyanure de fer

Pour préparer 100 ml de la solution cyanure de fer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$, deux solutions équimolaires ont été mélangées .

- Une solution A de ferricyanure de potassium $[\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{-3}$
- Une solution B de ferrocyanure de potassium $[\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{-4}$

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

Tableau IV.2 : Préparation de la solution Cyanure de fer.

	Quantité	Concentration
Ferricyanure Fe $[(\text{CN})_6]^{-3}$	0.016g	0.5mM
Ferrocyanure Fe $[(\text{CN})_6]^{-4}$	0.018g	0.5mM
Chlorure de potassium KCl	0.75g	0.1M

IV.5.4. Préparation de la solution tampon de PBS :

Pour préparer une solution tampon de phosphate a PH égale 7,4 deux solutions équimolaires (0.2M) ont été mélangées ; Le dihydrogénophosphate de sodium ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et une solution d'hydrogénophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Les volumes de ces solutions ont été indiqués sur le tableau suivant.

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

PH à 25 °C	Solution A (ml)	Solution B (ml)
5.8	4.0	46.0
6.0	6.15	43.85
6.2	9.25	40.75
6.4	13.25	36.75
6.6	18.75	31.25
6.8	24.5	25.5
7.0	36.5	19.5
7.2	36	14
7.4	40.5	9.5
7.6	43.5	6.5
7.8	45.75	4.25
8.0	47.35	2.65

IV.5.5. Préparation des échantillons :

La solution mère d'acide picrique a été préparée à une concentration de 6M mol d'acide picrique dissous dans un volume de 50 ml de la solution tampon (PH = 7,4).

Les solutions filles ont été diluées dans la même solution électrolyte à partir de la solution mère.

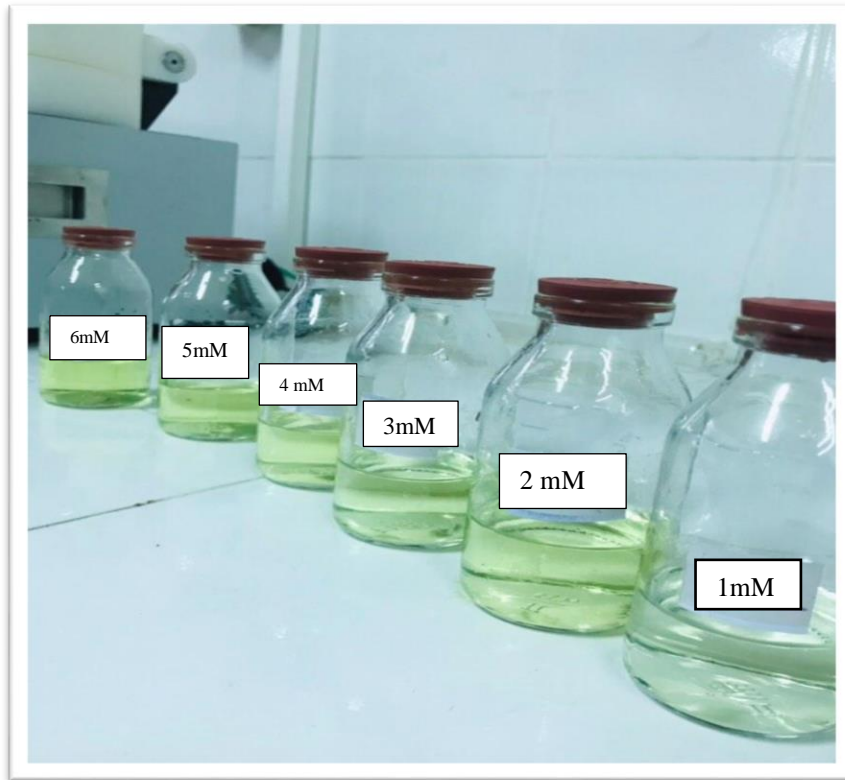


Figure IV.2 : solutions filles diluées dans PBS (1,2,3,4,5 et 6 mM)

IV.6. Dispositif électrochimique expérimental :

Toutes les expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique, la voltamétrie cyclique basées sur le montage expérimental de la Figure (IV.3) : Ce dernier est composé d'un potentiostat, d'un ordinateur pour le pilotage des appareils, l'acquisition et le traitement des données et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes :

- électrode de travail
- électrode de référence
- contre électrode(platine)

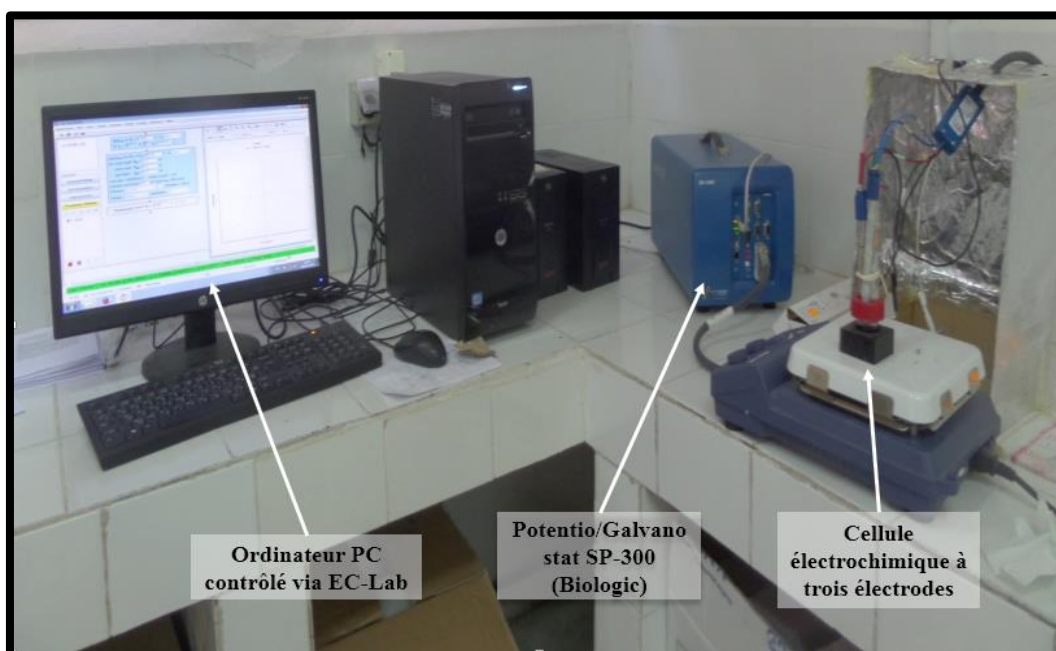


Figure IV.3: Schéma du dispositif expérimental composé d'une cellule à trois électrodes connectées au potentiogalvanostat SP 300 (Biologic, France) pour les mesures électrochimiques.

IV.7. Electrolyte support :

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent aux réactions d'électrode [1]. Ses ions doivent être électroinactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas, dans les conditions expérimentales utilisées, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent [2]. En présence d'un électrolyte support, on considère donc que le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution, s'effectue à proximité de la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique [3]. En théorie, l'électrolyte support seul ne donne aucun courant et ce quel que soit le potentiel appliqué, mais dans la réalité, un faible courant résiduel existe toujours. Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électroactif donc « indifférent » vis-à-vis des réactions aux électrodes. Son emploi permet de rendre la solution plus conductrice et de minimiser le courant de migration. Les ions de cette substance additionnelle interviennent principalement pour assurer le transport du courant électrique au sein de la solution électrolytique, dans nos expériences en utilisant le ferreux comme un couple Ox/Red préparé dans une solution tampon.

IV.8. Résultats et discussion :

IV.8.1. Caractérisation de Polyaniline-Nickel :

IV.8.1.1. Caractérisation par FTIR :

Le spectre infrarouge du complexe a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du complexe sont présentées sur la figure IV.4 et son aussi rassemblé dans le tableau IV.4 Ce spectre représente des différentes bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique

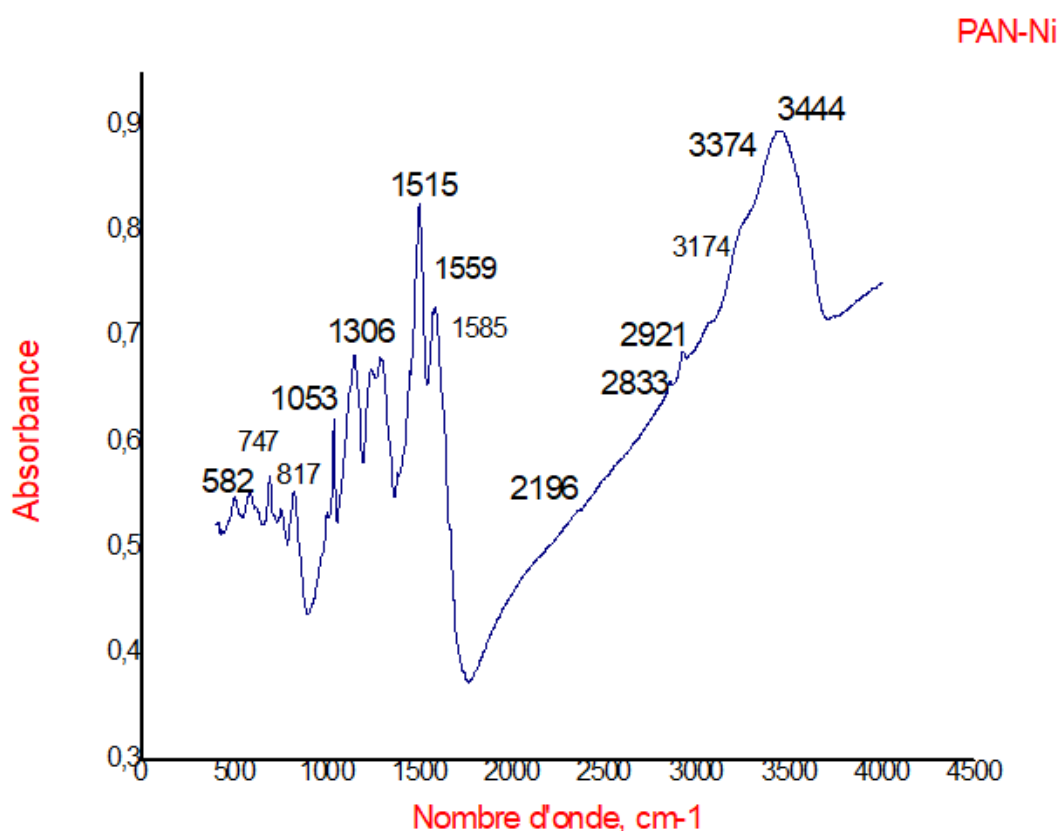


Figure IV.4: Spectre FTIR de la polyaniline-Nickel

A partir des spectres ci-dessus nous avons pu attribuer les bandes d'absorption FTIR aux vibrations correspondant, caractéristiques d'une polyaniline dopée et non dopée par Nickel. Les différentes bandes caractéristiques de chaque pic sont attribué aux groupements fonctionnels conformément à la table internationale de la spectroscopie IR et à ce qu'a été rapporté dans la littérature tableau IV.4

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

Bande FTIR (cm ⁻¹)	Attribution
3374 et 3444	Vibration d'élongation moyenne de la liaison N-H amines secondaire Caractérisé par la présence de deux pics le 1 ^{er} entre (3300 et 3500 cm ⁻¹) et le 2 ^{ème} entre (3200 et 3400 cm ⁻¹) [4].
2833	Vibrations de valence fortes de la liaison C-H aromatique [5,6]. caractérisé par la présence de plusieurs bandes (2850 à 3000 cm ⁻¹) [7].
1585	Mise en évidence de la présence de fonctions imine protonée par la bande située vers 1580 cm ⁻¹ aussi [8].
1559 et 1585	Vibrations de valence moyenne de la liaison C=C aromatique caractérisé par la présence de 2 bandes vers 1600 cm ⁻¹ (quinoid) et une bande vers 1500 cm ⁻¹ benzenoid [5].
1053	Vibrations de valence moyenne de la liaison C-H des cycles aromatiques 1020 et 1170 cm ⁻¹ [4].
1053	Vibrations de valence moyenne de la liaison C-N Caractérisé par la présence d'une bande entre 1020 et 1220 cm ⁻¹ [4].
817	Absorption typique de l'enchaînement tête à queue entre les unités anilines (bande de vibration de déformation hors du plan des protons benzéniques pour un cycle comportant 2 H adjacents [8].
582	Nickel

Les deux bandes d'absorption à environ 3350 et 3450 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison N-H des amines primaires du cycle aromatique. Les bandes entre 2950 et 3100 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du cycle aromatique. Les deux bandes à environ 1500 et 1550 cm⁻¹ sont dues à l'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique mais aussi, à ~1550 cm⁻¹, à la déformation de la liaison N-H de l'amine primaire du cycle aromatique. Puis, celle à ~1310 cm⁻¹ est attribuée à l'élongation de la liaison C-N d'une amine aromatique. Pour finir, les deux bandes à 750 et 800 cm⁻¹ sont caractéristiques de la déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué.

Alors que le pic caractéristique de Nickel est observé aux alentours de 582 cm^{-1} confirmant ainsi la présence de particules de Nickel dans le composite obtenu. Ces informations mettent en évidence la composition de la molécule formée.

IV.8.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV visible :

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

La polyaniline est trempée dans Tétrahydrofurane (THF), les spectres sont enregistrés dans La figure IV.5.

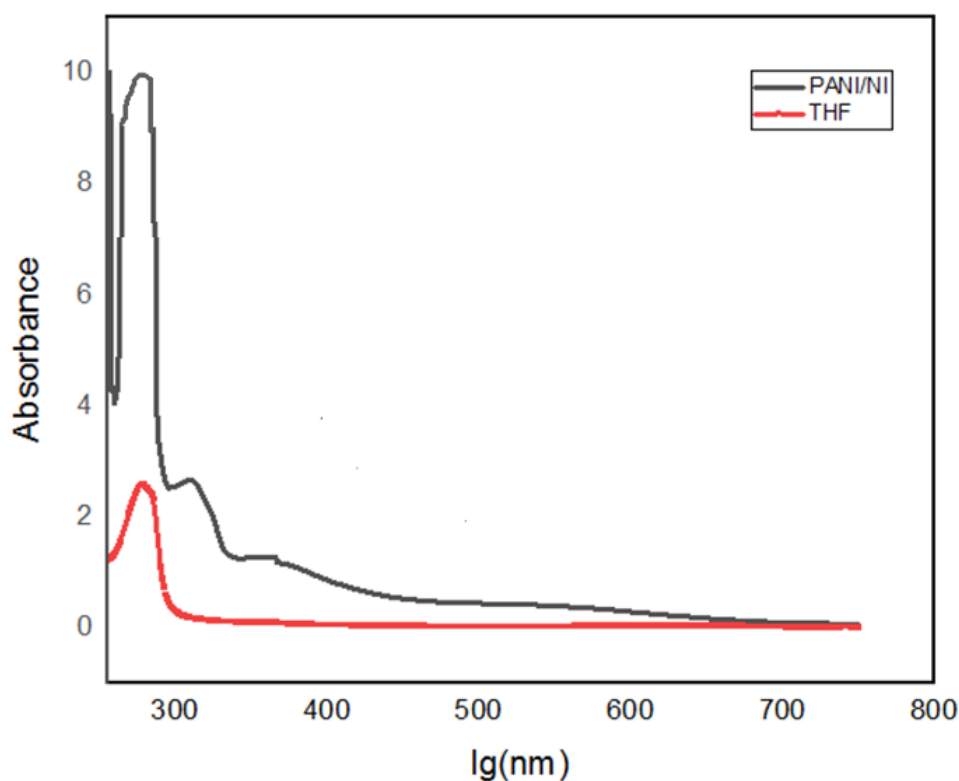


Figure IV.5: Spectre UV-VIS de PANi-Ni dans une solution THF

La polyaniline dans THF présente 2 pics avec grande intensité respectivement à 270 nm et 310 nm et 2 épaulements à 360 nm et 560 respectivement.

IV.8.2. Dépôt du composite PANi- Ni sur l'électrode de carbone vitreux :

Dépôt du composite PANi-Ni sur l'électrode de carbone vitreux. Le composite PANi-Ni séché a été dispersé dans l'eau bidistillée ce mélange a été déposé sur l'électrode de carbone vitreux par la méthode de (drop coating) sur les deux façades de partie sensible de l'électrode. Cette méthode consiste à venir déposer manuellement une microgoutte à l'aide d'une micropipette directement sur la partie active de l'électrode.

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

IV.9. Caractérisation électrochimique de PANI-Ni par CV :

L'étude voltamétrique d'espèces électroactives soluble constitue un outil pratique pour surveiller les différentes étapes de préparation du capteur sur l'électrode de carbone vitreux (ECV). La figure IV.6 présente les voltammogrammes de l'ECV nue et de l'ECV modifiée avec le composite PANi-Ni.

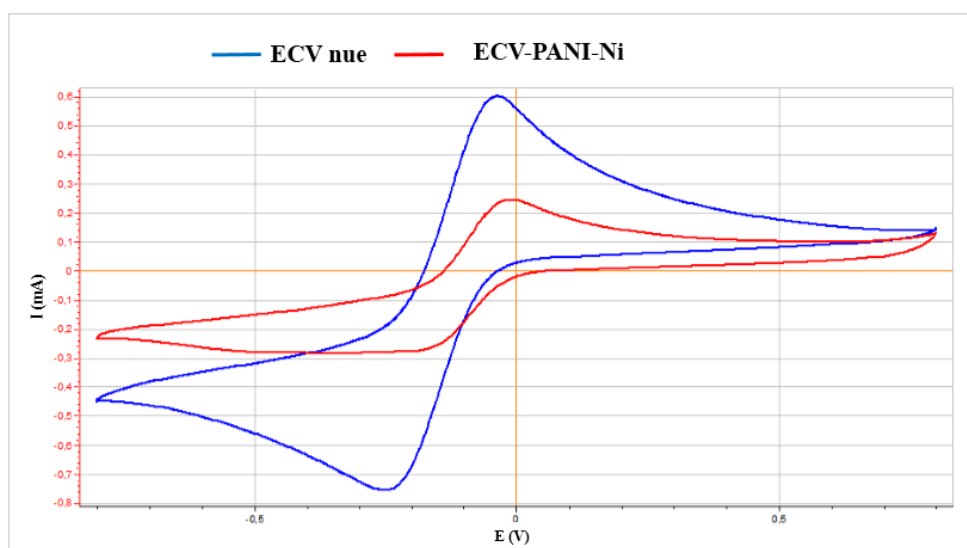


Figure IV.6: ECV / PANi nue et modifiée ECV /PANI-Ni par voltamétrie cyclique à 50mV/s dans une solution de cyanure de fer $Fe(CN)_6^{3-/4}$ (5mM) préparée dans solution tampon phosphaté salin de PH égale 7

Les mesures ont été réalisées dans une solution de cyanure de fer $Fe(CN)_6^{3-/4}$ (5mM) préparée dans solution tampon phosphaté salin de PH égale 7. Le potentiel imposé varie entre -0.8 V à 0.8 V pour une vitesse de balayage égale à 50 mV /s. On peut voir que pour l'ECV / PANi nue, l'apparition d'un pic anodique et un pic cathodique correspondre aux réactions du couple redox (cyanure de fer). Lorsque la surface d'électrode a été fonctionnalisée avec PANi-Ni, le transfert d'électrons a été modifié. En conséquence, une diminution évidente des pics anodiques et cathodiques a été observée, indiquant la formation de la couche active.

IV.10. Polymerisation électrochimique de polyaniline :

La polyaniline a été synthétisés sur une électrode de carbone vitreux par voltamétrie cyclique, Une configuration classique d'un montage à trois électrodes a été utilisée.

La Figure IV.7 montre un enregistrement successif du voltamogramme de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.025M) dissous dans une solution de (0.1 M Aniline + 1 M H_2SO_4), réalisé sur une plage de potentiel comprise entre -0,24 V et +1,5 V, à la vitesse de balayage potentielle $v = 50mV/s$. La voltampérométrie cyclique a été choisie pour obtenir un film PANi-Ni très adhérent à la surface de l'électrode ; cette méthode permet aussi de suivre l'activité redox du polymère formé sur l'électrode car le premier couple redox de PANi-Ni est constamment contrôlé pendant le cyclage.

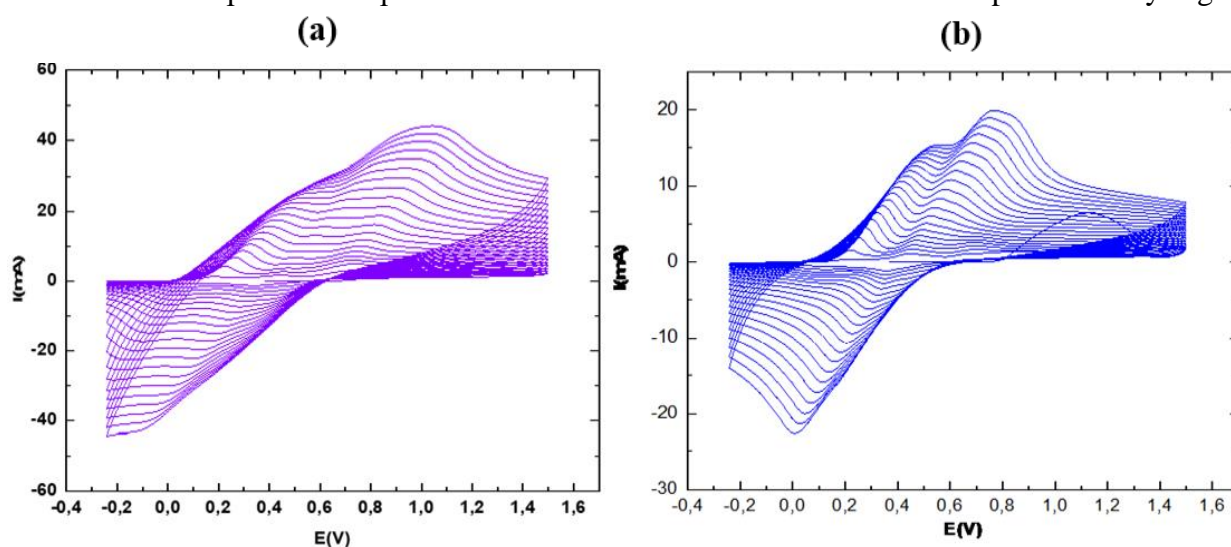


Figure IV.7. Voltamogrammes cycliques de l'électropolymerisation de PANi-Ni sur ECV / PANi à un potentiel de -0.24V à +1.5V et une vitesse de balayage de $50mV \cdot s^{-1}$ pendant 20cycles.

(a) : Dans une solution a (1M H_2SO_4 /0.1 M Aniline).

(b) : Dans une solution a (1M H_2SO_4 /0.1 M Aniline/0.025M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$).

La figure IV.7 a montré que pendant le balayage du potentiel positif, trois pics anodiques observés respectivement à $E_{pa1} = 0,520$ V, $E_{pa2} = 0,780$ V et pendant le balayage de potentiel négatif, un pic cathodique apparaissant à $E_{pc1} = 0,016$ V $E_{pc2} = 0,388$ V corresponde aux différents états de la polyaniline.

Lors de l'enregistrement successif du voltamogramme cyclique, un léger décalage vers les valeurs positives et négatives a été observé pour les potentiels de pic d'oxydation et de réduction. Le décalage de potentiel a démontré une augmentation de l'intensité actuelle des pics pour les deux systèmes redox. Cela indique qu'un dépôt de PANi-Ni est en train de se former à la surface de l'électrode et que le film obtenu est conducteur et électrochimiquement actif. Après électropolymérisation, un film vert colloïdale visible recouvre toute la surface de ECV/ PANi indique la formation de polyaniline émeraude sel (forme conductrice) Figure IV.8.

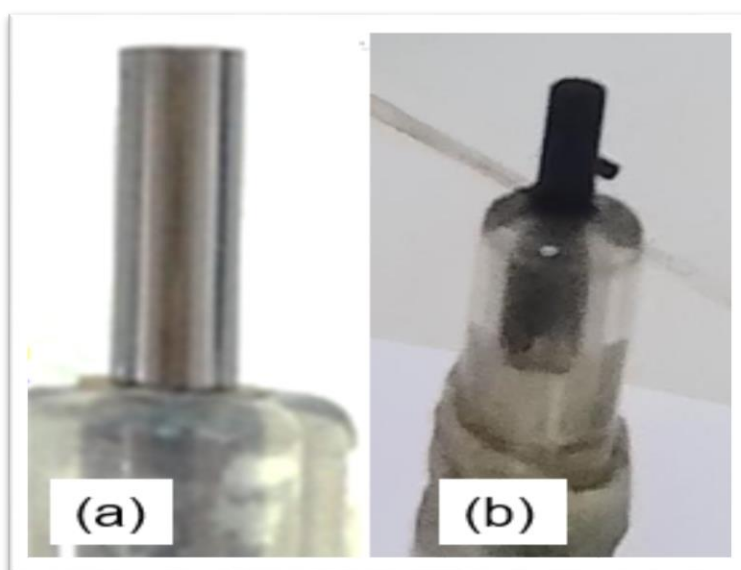


Figure IV.8 : images photographiques (a) ECV / PANi nue, (b) sel d'émeraude formé suite à la polymérisation électrochimique d'aniline

IV.11. Détection électrochimique de l'acide Picrique :

IV.11.1. Application de PANi-Ni synthétisé par voie chimique pour la détection de l'acide Picrique :

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

Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur la figure IV. 9. La plage de potentiel utilisée pour la détection électrochimique de l'acide picrique est située entre -0,8 et 0,2 V. Une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV s^{-1} a été utilisée pour le processus d'oxydation et de réduction.

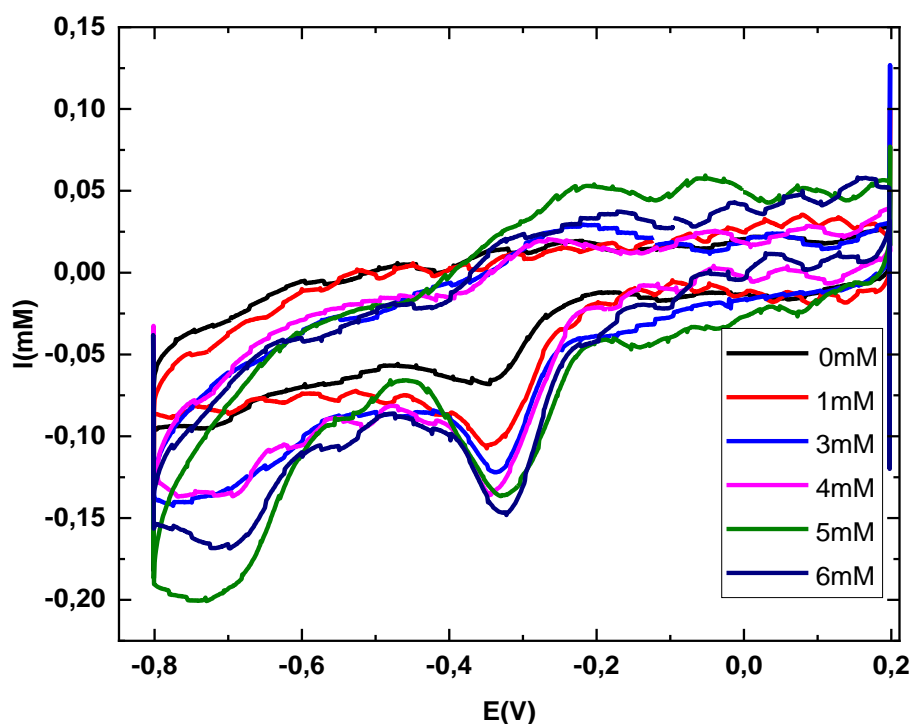


Figure IV. 9 : Voltammogrammes obtenus sur ECV / PANi pour différentes valeurs de concentration de l'acide picrique (effet de la concentration) dans une solution tampon PBS à pH 7,4, 20mV/s

On remarque une évolution de la position des pics de courant de réduction avec la concentration. Le pic cathodique est centré à environ -0,28 (V), alors qu'aucun pic anodique n'est observé dans le balayage inverse. Lorsque la concentration augmente l'intensité de courant de pic

cathodique se déplace vers des valeurs moins électronégatives du potentiel, ce qui montre le comportement chimique irréversible à la surface de la couche active.

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

Le tracé représentatif de cette variation est présenté dans la Figure IV.10 :

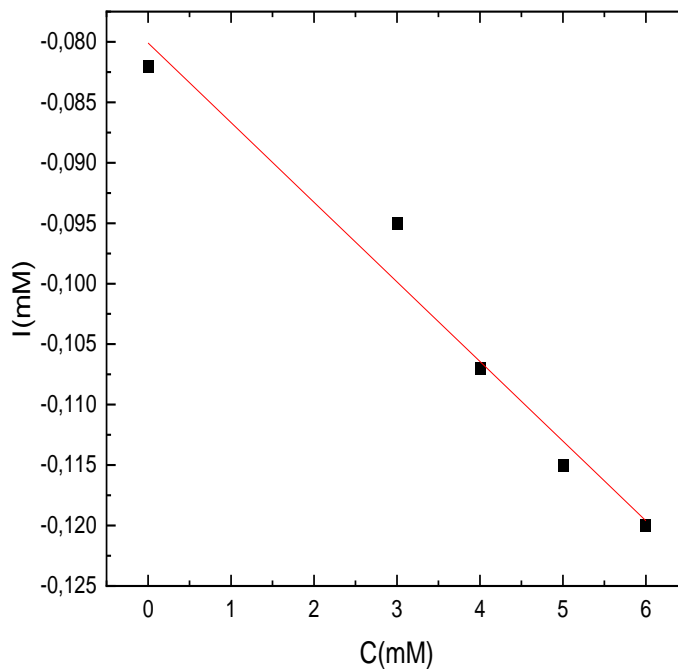


Figure IV. 10 : Courbes de calibration du capteur. Détection acide picrique à différentes concentrations dans une solution tampon PBS à pH 7,4

Caractéristiques analytiques du capteur :

- Coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9668$
- Sensibilité $3,154 \cdot 10^{-5}$ mA/mM
- Limite de détection (LOD) 1mM
- Large gamme linéaire est obtenue de 1mM a 5mM

IV.11.3. Application de PANi-Ni synthétisé par voie électrochimique pour la détection de l'acide Picrique :

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

L'effet de concentration a été évalué par injection successives de d'acide picrique à différentes concentrations de l'analyte allant de 1,3,4,5,6,7 et 8 mM.

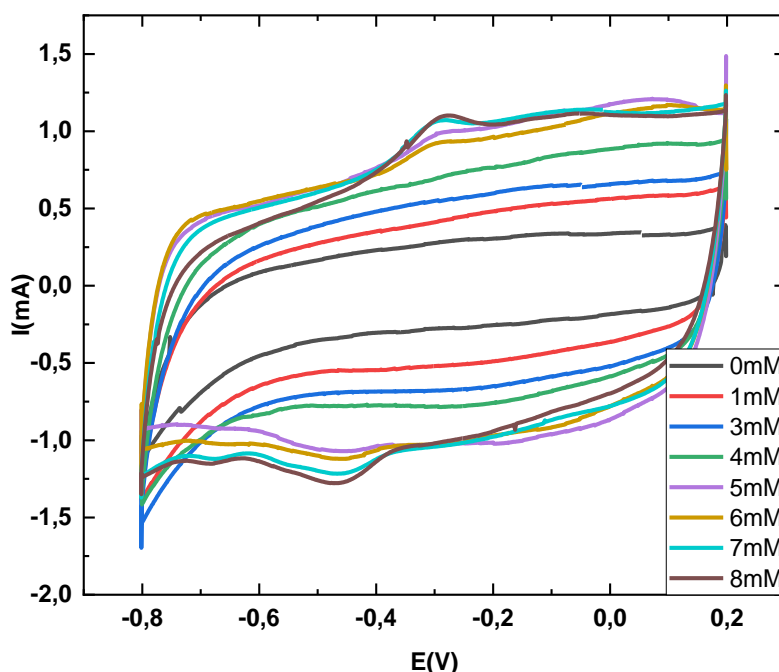


Figure IV.11: VC obtenus à, ECV / PANi-Ni dans une solution tampon phosphate (pH 7,4) contenant différentes concentrations d'Ap (1,3,4,5,6,7,8 mM), une vitesse de balayage de 50 V /s

Les voltammogrammes de VC du capteur PANi-Ni /ECV Figure IV. 11 ont été enregistrés à un potentiel de -0.8V à +0.24V.

Au cours de l'analyse, il est remarquable de constater qu'à mesure que la concentration de l'analyte dans la solution augmente, les intensités de courant des pics anodiques augmentent, alors que, les intensités de courant des pics cathodiques diminuent de manière significative. En

d'autres termes, il existe une corrélation entre la concentration de l'échantillon et l'intensité du courant électrique observée lors des réactions d'oxydation et de réduction. Lorsque la concentration de l'analyte dans la solution atteint 5mM, on observe deux pics d'oxydation et de réduction à un potentiel centré à environ de -0.54V et de -0.3V respectivement cela indique que le capteur électrochimique réagit de manière sensible à partir de cette concentration.

La courbe d'étalonnage correspondant sur la IV. 12 a montré une linéarité entre 1mM à 5mM d'acide picrique avec $R^2 = 0,9562$, une sensibilité de 0,13849 mA/mM, et une LOD de 1mM.

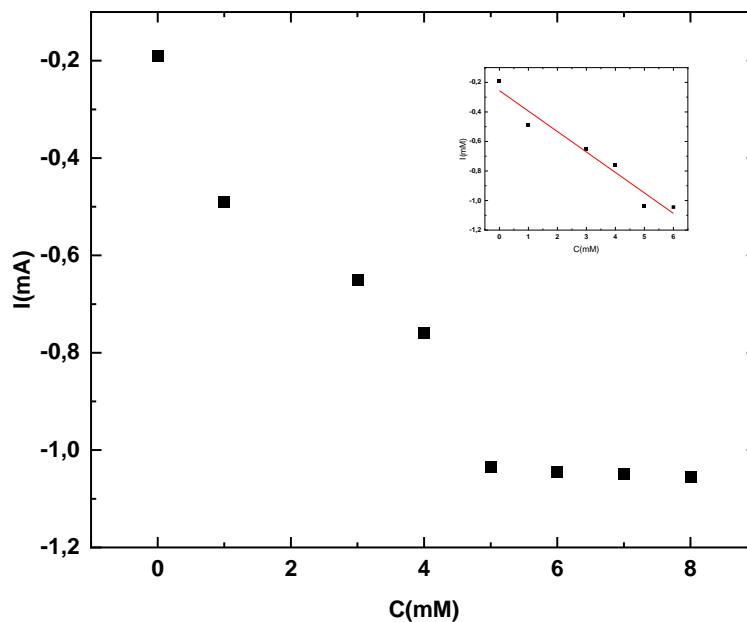


Figure IV. 12 : Courbes de calibration du capteur. Détection acide picrique à différentes concentrations dans une solution tampon PBS à pH 7,4

IV.12. Conclusion :

En conclusion, ce chapitre a présenté les résultats associés à la synthèse de la polyaniline par la voie chimique et par la voie électrochimique, les techniques spectroscopiques FTIR et UV, peuvent être employée pour caractériser le composé.

L'analyse FTIR et UV confirme la structure chimique de PANi– Ni. Le film obtenu Après électropolymerisation de l'aniline est conducteur et électrochimiquement actif.

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

La détection de l'AP a été démontrée à l'aide du composé PANi–Ni. L'électrode modifiée à base de polyaniline /Nickel synthétisée chimiquement a montré une linéarité avec une concentration en AP comprise entre 1 et 5mM avec $R^2 = 0,9668$, une sensibilité de $3.154 * 10^{-5}$ mA/mM, et une LOD de 1mM.

L'électrode modifiée par voie electrochimique ECV /PANi-Ni a montré une bonne linéarité entre 1mM a 5mM d'acide picrique avec $R^2 = 0,9562$, une sensibilité de 0,13849 mA/mM, et une LOD de 1Mm.

- [1] Georges Hasch, Les capteurs en instrumentation industrielle.
- [2] <http://www.esiee.fr/Francaio/enseignement/version-pdf/II-capteur.pdf>.
- [3] H. Baha, Conception d'un capteur de gaze intelligent, Université de Batna Faculté des sciences de l'ingénieur, Département d'électronique, Mémoire de Magister, 2007.
- [4] N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). Sociedad Química de México, 2009, Vol. 53, N. 4, Pp 249. ISSN 1870-249X.
- [5] J-E. Torres. H. Hu. J.M. Saniger; Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films. Revista Mexicana de fisica, 2005, Vol.51, N.5, Pp 485– 486.
- [6] A.S. Selvanayagam. J. B. Gopalakrishnan. J.B.B. Rayappan. Preparation, characterization and chemical sensing properties of polyaniline thin films. Journal of Applied Sciences, 2012, Vol. 12, N°. 16, Pp 1711.
- [7] T. Merian. Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac[en ligne]. Thèse Doctorat. France: université du Maine. 2009. Pp 68 Disponible sur : <<http://cyberdoc.univlemans.fr/theses/2009/2009LEMA1021.pdf>> consulté le (03/06/2014).
- [8] S. Picart. F. Miomandre. V. Launay. A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline... . Bulletin de l'union de physiciens, 2001, Vol. 95, Pp 590.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSIONS GENERALES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

تم استخدام قطب PANi-Ni / ECV المعدل كمستشعر كهروكيميائي جديد وبسيط للكشف عن حمض البيكريك

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

الكلمات المفتاحية: المستشعرات الكهروكيميائية، بوليانيلين، حمض البكريك، البلمرة الكهربائية.

Résumé

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

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

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

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

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

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

Summary

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

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

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

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

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

Keywords: electrochemical sensors, polyaniline, picric acid, electropolymerization,