

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBESLAGHROUR-KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE

Département de Génie industrielle



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

## Mémoire de Master

No. Réf. : ...../...../2019

Domaine : science et technique  
Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés/environnement

Réalisé par :

Khouni Sami /Nedjoui Abd elmalik

Thème

**Elaboration de nouveaux capteurs chimiques  
à base d'ionophore sélective pour la  
détection des métaux lourds dans l'eau**

*Soutenu le 30/06/2019 devant la commission d'examen composée de :*

**Dr. Kihal Rafiaa**

**Dr. Mecheri Nacira**

**Dr. Touati Amina**

Présidente.

Directrice du Mémoire.

Examinatrice.

---

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents qui tiennent une place immense dans mon cœur.*

*Tout ce que j'ai accompli dans ma vie, c'est grâce à vous, à votre soutien,*

*Votre amour et vos sacrifices. Merci infiniment...*

*A mes sœur Hassiba, Nawel et mes frères Chaker, Housseem, Rami*

*A mes amis et mes collègues (Dhírar, Mostapha, Tarek, Dhía , malek, Tadj,*

*Khalef, Fouad, Karim ,Zouhir, Nadhir ,Housseem, Ilyes, Traek,*

*Amine ,Djemal, Akram, Okba, Bouthaina, Oumaima, Noussiba, Ikram, et*

*club Myland, Maccula, Tnwin, ).*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents qui tiennent une place immense dans mon cœur.*

*Tout ce que j'ai accompli dans ma vie, c'est grâce à vous, à votre soutien,*

*Votre amour et vos sacrifices. Merci infiniment...*

*A mes sœur Hasna, awatif, khouloud, ikram et mes frère Himo, hamid*

*A mes amis et mes collègues (Dhirar, Moustapha, Tarek, Dhia ,sami , Tadj,  
Khaled, Fouad, Karim , akram, akram, houssam, badi, babay, okba, farss,  
moayed).*

**Abd elmalik**

# Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui  
nous  
a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre promotrice Mme : **MACHRI.N**  
Pour ses appréciations compétentes, ses précieux conseils et son aide durant toute  
la période  
du travail.

Nous remercions vivement nos familles **NEDJAOUI** et **KHOUNI** pour leur aide  
matérielle  
et morale durant toute la période de préparation.

Nous tenons également à exprimer notre gratitude envers tous les Enseignants et  
le  
Personnel administratif de **L'UNIVERSITY ABBES LAGHROUR**  
**KHENCHELA** ont contribué à notre formation et à l'élaboration  
De ce présent travail

Nous remercions tous les personnels de la **F.GP** à toute notre promotion  
pour tous les bons moments  
qu'on a passés ensemble.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils  
ont porté à  
notre travail. Et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de  
près ou de  
loin à la réalisation de ce modeste travail.

**MERCI**



## Sommaire

Titres et sous titres	No Page
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE –I- LES METAUX LOURDS ET CAPTURE CHIMIQUE</b>	
<b>I.A. Les métaux lourds</b>	<b>03</b>
<b>Introduction</b>	<b>03</b>
<b>I.A. Les métaux lourds et leurs effets dans l’environnement</b>	<b>03</b>
<b>I.A.1. Généralités sur les métaux lourds</b>	<b>04</b>
<b>I.A.1.1. Préambule : considération sur l’utilisation des termes « métaux lourds »</b>	<b>05</b>
<b>I.A.1.2. origine des métaux lourds</b>	<b>05</b>
<b>I.A.1.2.1 Origine naturelle</b>	<b>05</b>
<b>I.A.1.2.2. Origine anthropique</b>	<b>07</b>
<b>I.A.1.3. Influence du pH sur les métaux lourds</b>	<b>09</b>
<b>I.A.1.4. Influence des métaux lourds dans l’environnement et leurs effets biologiques</b>	<b>10</b>
<b>I.A.1.5. Influence du potentiel redox Eh</b>	<b>11</b>
<b>I.A.1.6. Influence des anions</b>	<b>11</b>
<b>I.A.2. Généralités sur les métaux utilisés</b>	<b>12</b>
<b>I.A.2.1. Le mercure</b>	<b>12</b>
<b>I.A.2.2. Le Cadmium</b>	<b>14</b>
<b>I.A.2.3. Le fer</b>	<b>16</b>
<b>I.A.2.3.1. Définition de fer</b>	<b>16</b>
<b>I.A.2.3.1.1. Généralités</b>	<b>16</b>
<b>I.A.2.3.1.2. Histoire de fer</b>	<b>17</b>
<b>I.A.2.3.1.3. L’origine du fer terrestre plus que jamais mystérieuse</b>	<b>18</b>
<b>I.A.2.3.1.4. Comportement dans les différents milieux</b>	<b>19</b>
<b>I.A.2.3.1.5. Sources naturelles et liées à l’activité humaine</b>	<b>20</b>
<b>I.B. Les capteurs chimiques</b>	<b>20</b>
<b>Introduction</b>	<b>20</b>
<b>I.B.1. Généralités sur les capteurs</b>	<b>20</b>
<b>I.B.1.1. Définition</b>	<b>20</b>
<b>I.B.1.2. Structure d’un capteur</b>	<b>21</b>
<b>I.B.1.3. Type de grandeur physique</b>	<b>21</b>
<b>I.B.1.4. Principe d’un capteur</b>	<b>22</b>
<b>I.B.1.5. Types de capteurs</b>	<b>23</b>
<b>I.B.1.5.1. Capteurs passifs</b>	<b>23</b>
<b>I.B.1.5.2. Capteurs actifs</b>	<b>24</b>
<b>I.B.1.6. Grandeurs d’influence</b>	<b>25</b>
<b>I.B.1.7. Paramètres caractéristiques des capteurs</b>	<b>25</b>

<b>I.B.2.Principe des capteurs chimiques</b>	<b>26</b>
<b>I.B.2.1. Définition</b>	<b>26</b>
<b>I.B.2.2. Structure d'un capteur chimique</b>	<b>27</b>
<b>I.B.2.2.1. La couche sensible</b>	<b>28</b>
<b>I.B.2.2.2. Les transducteurs</b>	<b>28</b>
<b>I.B.2.3. Les différents types des capteurs</b>	<b>29</b>
<b>I.B.2.3.1. Capteurs électrochimiques</b>	<b>29</b>
<b>I.B.2.3.1.1. Capteurs conductimétriques</b>	<b>29</b>
<b>I.B.2.3.1.2. Capteurs potentiométriques</b>	<b>30</b>
<b>I.B.2.3.1.3. Les capteurs ampérométriques</b>	<b>31</b>
<b>I.B.2.3.1.4. Capteur impédimétrique</b>	<b>31</b>
<b>I.B.3. Différents types d'interaction entre l'espèce chimique et la partie sensible du capteur chimique</b>	<b>32</b>
<b>I.B.3.1. Adsorption physique</b>	<b>32</b>
<b>I.B.3.2. Adsorption chimique</b>	<b>32</b>
<b>Conclusion</b>	<b>33</b>
<b>Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
<b>II. Voltamétrie cyclique</b>	<b>34</b>
<b>II.1. Définition</b>	<b>34</b>
<b>II.1.2. Description</b>	<b>34</b>
<b>II.2. Technique de voltampérométrie cyclique</b>	<b>35</b>
<b>II.3. Principe du voltampérométrique cyclique</b>	<b>37</b>
<b>II.4. Composants</b>	<b>39</b>
<b>II.5. Avantages de la voltampérométrie cyclique</b>	<b>40</b>
<b>II.6. Voltampérométrie à signaux carrés (SWV : Square Wave Voltammetry)</b>	<b>41</b>
<b>II.6.1. DÉFINITION</b>	<b>45</b>
<b>II.6.1.1. Principe de la voltampérométrie à ondes carrées</b>	<b>45</b>
<b>II.6.1.2. La voltammétrie à signaux carrés possède de nombreux avantages</b>	<b>46</b>
<b>II.6.1.3. Application</b>	<b>47</b>
<b>Conclusion</b>	<b>48</b>
<b>CHAPIRTE -III- PARTIE EXPERIMENTAL</b>	
<b>III.1. ELABORATION DE LA MEMBRANE SPECIFIQUE</b>	<b>49</b>
<b>III.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL</b>	<b>49</b>
<b>III.2.1. MATERIEL ET PRODUIT CHIMIQUE</b>	<b>49</b>
<b>III.2.2. Un cellule électrochimique</b>	<b>51</b>
<b>III.2.3. Les conditions expérimentales</b>	<b>52</b>
<b>III.3. Propriétés électrochimiques d'électrodes de travail</b>	<b>53</b>

<b>III.3.1. Nettoyage de l'électrode de Platine</b>	<b>53</b>
<b>III.3.2. Nettoyage Voltamétrie cyclique</b>	<b>54</b>
<b>III.4. Etude de l'effet des ionophores</b>	<b>54</b>
<b>III.5. Voltampérométrie</b>	<b>55</b>
<b>III.5.1. La voltamétrie a onde carrée (SWV:square wavevoltammetry)</b>	<b>55</b>
<b>III.5.2. La voltamétrie cyclique</b>	<b>55</b>
<b>III.6.1. Composition de membrane</b>	<b>55</b>
<b>III.6.1.1. Polymère : le polyvinyle de chlorure (PVC)</b>	<b>55</b>
<b>III.6.1.2. Tétrahydrofurane (THF ou oxolane)</b>	<b>56</b>
<b>III.6.1.3. L'additif TPA TPB ( Tetrahydrophoranetetrahydrophenyl )</b>	<b>56</b>
<b>III.6.1.4. Plastifiant Dioctylephthalate (DOP)</b>	<b>56</b>
<b>III.6.1.5. Les différents types de ligands</b>	<b>57</b>
<b>III.7. Préparation de la membrane</b>	<b>58</b>
<b>III.7.1. Dépôt de membrane</b>	<b>58</b>
<b>III.8. Préparation de solution électrolyte</b>	<b>59</b>
<b>III.8.1. Préparation de la solution tampon</b>	<b>59</b>
<b>III.8.2. Préparation de solution Ferreux</b>	<b>60</b>
<b>III.8.3. Préparation des échantillons</b>	<b>60</b>
<b>III.9. Caractérisation par les différents méthodes d'analyse</b>	<b>61</b>
<b>III.9.1. Caractérisation avec le dépôt de membrane (01)</b>	<b>61</b>
<b>III.9.1.1. Caractérisation par la voltamètre à onde carrée</b>	<b>61</b>
<b>III.9.1.2. Caractéristique de ce capteur( membrane 01)</b>	<b>62</b>
<b>III.9.2. Caractérisation avec le dépôt de membrane (02)</b>	<b>64</b>
<b>III.9.2.1. Caractérisation par la voltamètre à onde carrée</b>	<b>64</b>
<b>III.9.2.2. Caractéristique de ce capteur ( membrane 02)</b>	<b>65</b>
<b>III.10. Interprétation des résultats et le rôle des ionophores</b>	<b>67</b>
<b>III.10.1. Pour la première membrane</b>	<b>67</b>
<b>III.10.2. Pour la deuxième membrane</b>	<b>68</b>
<b>Conclusion</b>	<b>69</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>70</b>

**LISTE DES FIGURES**

N <sup>o</sup>	Titre de figures	Page
<b>CHAPITRE –I- LES METAUX LOURDS ET CAPTURE CHIMIQUE</b>		
<b>Figure I.1</b>	<b>Définition d'un capteur</b>	<b>21</b>
<b>Figure I.2</b>	<b>Schéma de principe d'un capteur</b>	<b>23</b>
<b>Figure I.3</b>	<b>Schéma de principe d'un capteur chimique</b>	<b>27</b>
<b>Figure I.4</b>	<b>Structure d'une capteur</b>	<b>28</b>
<b>Figure I.5</b>	<b>Capteur a transistor ISFET</b>	<b>30</b>
<b>CHAPITRE -II- Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>		
<b>Figure II.1</b>	<b>voltampérogramme de Ox/Red</b>	<b>35</b>
<b>Figure II.2</b>	<b>Voltapérogramme cyclique d'un couple redox</b>	<b>36</b>
<b>Figure II.3</b>	<b>Variation du courant en fonction du temps</b>	<b>37</b>
<b>Figure II.4</b>	<b>dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé</b>	<b>40</b>
<b>Figure II.5</b>	<b>Superposition de la tension carrée symétrique à une tension en escalier</b>	<b>42</b>
<b>Figure II.6</b>	<b>Allure de la commande de potentiel impose en fonction du temps en voltammetrie a vague carrée</b>	<b>42</b>
<b>Figure II.7</b>	<b>Evolution temporelle des courants capacitif faradique et total suite à une impulsion de potentiel</b>	<b>43</b>
<b>Figure II.8</b>	<b>Voltammogramme a signaux carre représentatif des courbes obtenues avec la méthode</b>	<b>45</b>
<b>Figure II.9</b>	<b>Voltampérogramme résultant d'une impulsion «ondes carrées ».I1, I2 et ΔI, pour un couple Oxydant-réducteur</b>	<b>46</b>
<b>CHAPIRTE –III- partie expérimental</b>		
<b>Figure III .1</b>	<b>Un agitateur magnétique</b>	<b>49</b>
<b>Figure III.2</b>	<b>Balance analytque</b>	<b>50</b>
<b>Figure III.3</b>	<b>Dispositif de mesure électrochimique</b>	<b>50</b>
<b>Figure III.4</b>	<b>potentiostat/galvanostat (PG) utilisé pour l'analyse électrochimique</b>	<b>50</b>
<b>Figure III.5</b>	<b>Un cellule électrochimique</b>	<b>51</b>
<b>Figure III.6</b>	<b>Électrode auxiliaire</b>	<b>51</b>
<b>Figure III.7</b>	<b>L'électrode de travaille ( de platine )</b>	<b>52</b>

<b>Figure III.8</b>	<b>Montage expérimentale</b>	<b>53</b>
<b>Figure.III.9</b>	<b>Voltamétrie cyclique d'une électrode de platine nue immergée dans une solution.</b>	<b>54</b>
<b>Figure III.10</b>	<b>Formule du DOP</b>	<b>56</b>
<b>Figure III.11</b>	<b>.o-Phenanthroline</b>	<b>57</b>
<b>Figure III.12</b>	<b>1,2-diaminoéthane(éthylènediamine)</b>	<b>57</b>
<b>Figure III.13</b>	<b>18-couronne-6</b>	<b>58</b>
<b>Figure III.14</b>	<b>La déposition de la membrane par la méthode de drop coating</b>	<b>59</b>
<b>Figure III.15</b>	<b>solution Ferreuse</b>	<b>60</b>
<b>Figure III.16</b>	<b>Préparation des échantillons</b>	<b>61</b>
<b>Figure III.17</b>	<b>Voltamogramme du S.W.V du Fer (<math>10^{-11}</math> mol/l à <math>10^{-1}</math> mol/l), dans un tampon 0.1M <math>\text{NaNO}_3</math> et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur une électrode de platine modifiée par une membrane (01)</b>	<b>61</b>
<b>Figure III.18</b>	<b>Les caractéristiques d'électrode de platine modifiée par une membrane (01) obtenue par SWV (Fer)</b>	<b>62</b>
<b>Figure III.19</b>	<b>Voltamogramme du S.W.V du Cadmium (Nue à <math>10^{-14}</math> mol/l), dans un tampon 0.1M <math>\text{NaNO}_3</math> et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur une électrode de platine modifiée par une membrane (01)</b>	<b>62</b>
<b>Figure III.20</b>	<b>Les caractéristiques d'électrode de platine modifiée par une membrane (01) (Cadmium) obtenue par SWV (courbe de calibration).</b>	<b>63</b>
<b>Figure III.21</b>	<b>Voltamogramme du S.W.V du Mercure (Nue à <math>10^{-1}</math> mol/l et <math>10^{-13}</math> et <math>10^{-4}</math>), dans un tampon 0.1M <math>\text{NaNO}_3</math> et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur une électrode de platine modifiée par une membrane (01)</b>	<b>63</b>
<b>Figure III.22</b>	<b>caractéristiques d'électrode de platine modifiée par une membrane (01) (Mercure) obtenue par SWV (courbe de calibration).</b>	<b>64</b>
<b>Figure III.23</b>	<b>Voltamogramme du S.W.V du Fer (<math>10^{-7}</math> mol/l à <math>10^{-14}</math> mol/l et Nue), dans un tampon 0.1M <math>\text{NaNO}_3</math> et 0.1 M HCl à</b>	<b>64</b>

	pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (02)	
<b>Figure III.24</b>	Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par une membrane (02) (Fer) obtenue par SWV ( courbe de calibration ).	<b>65</b>
<b>Figure III.25</b>	Voltamogramme du S.W.V du Cadimium ( $10^{-13}$ mol/l à $10^{-7}$ mol/l),dans un tampon 0.1M NaNO <sub>3</sub> et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (02)	<b>65</b>
<b>Figure III.26</b>	Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par une membrane (02) (Cadmium) obtenue par SWV ( courbe de calibration )	<b>66</b>
<b>Figure III.27</b>	Voltamogramme du S.W.V du Mercure ( $10^{-14}$ mol/l à $10^{-1}$ mol/l),dans un tampon 0.1M NaNO <sub>3</sub> et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (02)	<b>66</b>
<b>Figure III.28</b>	Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par une membrane (02) (Mercure) obtenue par SWV (courbe de calibration ).	<b>67</b>

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Nº</b>	<b>Titre de tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>CHAPITRE –I- LES METAUX LOURDS ET CAPTURE CHIMIQUE</b>		
<b>Tableau I.1</b>	<b>flux des métaux lourds dans l’environnement</b>	<b>7</b>
<b>Tableau I.2</b>	<b>Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine</b>	<b>10</b>
<b>Tableau I 3</b>	<b>Paramètres physico-chimiques concernant le mercure</b>	<b>12</b>
<b>Tableau I .4</b>	<b>Paramètres physico-chimiques concernant le cadmium</b>	<b>15</b>
<b>Tableau I .5</b>	<b>Les effets utilisés pour réaliser la mesure</b>	<b>24</b>
<b>Tableau I.6</b>	<b>Les principes physiques un dipôle actif</b>	<b>24</b>
<b>CHAPITRE –III- PARTIE EXPERIMENTALES</b>		
<b>Tableau III.1</b>	<b>Récapitulatif de tous les réactifs nécessaires à cette étude</b>	<b>52</b>

## SYMBOLES

**C<sub>0</sub>** : Concentration.

**C<sub>0</sub><sup>\*</sup>** : Concentration en vrac.

**E** : Potentiel standard.

**E<sub>p</sub>** : Potentiel de pic.

**T** : Température.

**D** : Coefficient de diffusion.

**F** : Constante de Faraday.

**R** : Constante des gaz parfait.

## ABREVIATIONS

**CV** : Cyclique voltamètre.

**SWV** : Square Wave voltametry.

**Ox** : Oxydant.

**Red** : Réducteur.

**E<sub>pc</sub>** : Potentiel de pics cathodique.

**E<sub>pa</sub>** : Potentiel de pics anodique.

**I<sub>pc</sub>** : Courants de pics cathodique.

**I<sub>pa</sub>** : Courants de pics anodique.

**PVC** : Polyvinyle chlorure.

**THF** : Tétrahydrofuranne.

**DOP** : Plastifiant dioctylephtalate.

**TPA** : Tetrabutylammonium.

**TPB** : Tetraphenylborate.

**E<sub>pa</sub>** : Potentiel de point.

**E<sub>pc</sub>** : Potentiel des courant de pointe.

La mesure est un moyen d'accroître la connaissance de ce qui nous entoure. Son champ d'application s'est considérablement étendu des grands systèmes industriels avec le contrôle de qualité, la lutte contre la pollution, .....etc.

Cependant si la mesure devient un facteur essentiel de l'économie, rien ne se fera sans l'outil de base de la mesure à savoir le capteur.

Un capteur est composé d'un élément sensible assurant la transduction de l'information recherchée en un signal physiquement mesurable. Dans la vie courante, les capteurs sont de plus en plus présents, allant du capteur de température au détecteur de présence (pour une alarme, une lumière, etc....) en passant par les capteurs « invisibles » assurant la sécurité au quotidien par les capteurs de fumée par exemple. Quoiqu'il en soit, la manière la plus efficace d'obtenir une information est de la capter et de la transformer en une donnée significative pour l'homme.

Actuellement les capteurs constituent sans doute une solution séduisante pour proposer des systèmes simples, rapides et sélectifs pour le dosage et le suivi d'espèces d'intérêt dans le domaine de la santé de l'agroalimentaire et de l'environnement.

On distingue deux grandes catégories de capteurs : les capteurs physiques et les capteurs (bio) chimiques. Ces derniers sont en général constitués d'un transducteur et d'une membrane chimique ou biochimique sensible. Quatre modes de transduction sont possibles : thermique, massique, optique et électrochimique. L'immobilisation d'une membrane chimiquement sensible ou bio sensible à la surface du transducteur donne la possibilité de suivre de manière sélective la variation de concentration d'une espèce chimique ou biochimique au cours du temps.

L'étape prédominante de cette étude est le choix de membrane sensible qui doit être déposé sur le transducteur choisi.

Le premier chapitre présente des généralités sur les capteurs chimiques et les plus particulièrement sur les capteurs électrochimiques.

Le deuxième chapitre présente la technique utilisée

Le troisième chapitre exposera les conditions expérimentales, les modes opératoires et les résultats du travail effectué sur l'électrodes de platine.

Ce chapitre s'articule autour de 2 parties dans lesquelles les résultats sont d'abord présentés puis discutés. La première partie présente l'étude des conditions de fonctionnement pour le développement d'un capteur basé sur l'ionophore numéro 1-1,2-diaminoethane (ethylenediamine)- pour la détection des ions de Fer, Cadmium et Mercure avec une membrane polymérique en mélangeant respectivement les proportions de 2% de 1,2-diaminoethane (ethylenediamine)- (ionophore), 2% d'additive : tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB) ,29% chlorure de polyvinyle(PVC), 67% Dioctyle phthalate (DOP) ensuite le mélange est dilué dans 5ml de THF, un volume de 5µl est déposé sur l'électrode de travail en platine, laisser sécher pendant 2h puis l'immerger dans une solution de nitrate de Fer, Cadmium et Mercure 0.1 M pendant 1/2 h.

La deuxième partie présente l'étude des conditions de fonctionnement pour le développement d'un capteur basé sur l'ionophore numéro 2- Ortho-phenanthroline -pour la détection des ions de Fer, Cadmium et Mercure avec la même membrane et les mêmes conditions.

**CHAPITRE I**  
**LES METAUX LOURDS ET LES**  
**CAPTEURS CHIMIQUES**

## **I. LES METAUX LOURDS**

### **INTRODUCTION**

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi généré plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques.

Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium et l'arsenic. Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations.

Dans ce chapitre sont données quelques généralités sur les métaux lourds, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé. Quelques procédés d'élimination de ces métaux et en particulier le cadmium sont également évoqués.

### **I.A. Les effets sur l'environnement**

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux, la liaison entre la pollution de ces compartiments.

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution :  
• La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.  
• La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests éco toxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophique différents.

Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*), ( des oiseaux *Coturnix japonica*, *Colinus virginianus*, *Anas platyrhynchos*) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire [1].

## 1.A.1. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ .
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z=11$ ),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ , de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et /ou pour l'homme.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de très faibles quantités. Certains de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes.

D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique bio disponible, devenir toxique [2]. Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit:  $\text{Hg} > \text{Cr} > \text{Ti} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn}$  [3].

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. L'annexe 1, donne les normes de rejet des métaux lourds. Donc, il est important de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sont respectées.

# **CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES**

Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer [4].

## **I.A.1.1. Préambule : considération sur l'utilisation des termes « métaux lourds »**

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'impact sur l'environnement causé par les *métaux lourds*, aussi connues comme *éléments traces métalliques*. Les *éléments traces* sont ainsi nommés parcequ'ils se trouvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre. Toutefois, des facteurs anthropiques comme l'activité minière peuvent générer une augmentation considérable des concentrations en métaux dans les eaux et les sédiments de la région affectée, alors dans ce cas ces éléments peuvent être considérés comme des *éléments majeurs* dans le milieu étudié. C'est pourquoi au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser l'expression « *métaux lourds* » pour ne pas altérer la définition des *éléments traces métalliques*. En outre, l'utilisation des termes « *métaux lourds* » ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais à une propriété intrinsèque des éléments : la densité ; selon (2003), les *métaux lourds* sont ceux dont la densité est supérieure à 5. D'autre part, dans cette thèse aux termes « *métaux lourds* » sera aussi associé par abus un métalloïde comme l'arsenic, comme l'on fait d'autres auteurs auparavant par souci de simplification (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997) [5].

## **I.A.1.2. ORIGINE DES MÉTAUX LOURDS [6].**

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

### **I.A.1.2.1 Origine naturelle**

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question.

# **CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES**

## **I.A.1.2.1.1. Les roches primaires**

Sont désignées ainsi les roches indemnes de toute oxydation ou altération ultérieures, notamment celles des agents météorologiques.

## **I.A.1.2.1.2. Roches ignées (magmatiques)**

L'incorporation des éléments en traces dans les roches ignées est largement contrôlée par leur état de valence et leur rayon ionique. Les similitudes de ces paramètres avec ceux des ions majeurs vont déterminer l'affinité des éléments traces à se substituer dans les minerais des roches. Cependant d'autres paramètres comme l'électronégativité et le type de coordination sont également importants. Ainsi les éléments de transition de la première rangée sont principalement incorporés dans les minéraux ferromagnésiens des roches ultrabasiques (Cr, Ni) ou basiques (Co, V). Les roches plutoniques (granites, diorites) ou effusives (andésites, basaltes), les plus riches en métaux de transition du groupe du fer (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) sont précisément les roches contenant beaucoup de fer. Le plomb ( $Pb^{2+}$ ) se substitue préférentiellement au potassium et plus abondant dans les roches potassiques & (syénites, granites).

## **I.A.1.2.1.3. Roches sédimentaires et métamorphiques**

Il existe de fortes contrastes de fond géochimique entre les faciès sédimentaires qui en dehors de tout phénomène minéralisateur contiennent généralement peu d'éléments traces (grès, calcaires, etc.), alors que les sédiments associés à une phase organique détritique (black shales) peuvent concentrer de nombreux éléments traces et atteindre des teneurs économiques (terre rares, Ge, Pb, Zn, V, etc.). au cours de la diagenèse, les circulations de fluides dans les séries sédimentaires peuvent également permettre des concentrations élevées en Zn, Cu, Pb, U, V, Mo, Se, etc. Dans des sites pièges pouvant conduire à la formation de gisements. Si les roches contiennent du soufre, beaucoup de métaux lourds vont s'associer à ce dernier plutôt qu'aux silicates ou oxydes. Les métaux ayant une affinité particulière pour le soufre sont dits chalcophiles par opposition aux éléments lithophile qui se lient aux silicates, même en présence de soufre. Cette distinction est importante non seulement au plan fondamental, mais aussi pour les problèmes d'environnement : parmi les chalcophiles se trouvent la quasi-totalité des éléments toxiques, Hg, Cu, Pb, Mo, Ni, Zn, Cb, Sb, etc. Le chrome est l'un des rares éléments toxiques à ne pas être associé à la géochimie du soufre.

## **I.A.1.2.1.4. les roches de la zone d'oxydation**

On désigne ainsi les roches situées à peu de distance de la surface du sol, une à quelques dizaines de mètres au maximum, et qui sont le siège de circulation d'eaux météorologiques chargées en oxygène. Cette zone d'oxydation correspond à la partie supérieure des nappes

## CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES

phréatique, ainsi qu'à la couche comprise entre le niveau de l'eau et le sol (zone dite non saturée).

### **I.A.1.2.1.5. Les sols**

Les sols se développent au sommet de la zone d'oxydation des substrats rocheux et doivent aux roches une bonne part de leur composition minéralogique et géochimique.

Deux cas se présentent :

- Les roches primaires sont dépourvues de sulfures.
- Il y a des sulfures dans les roches primaires : dans ce cas, on peut rencontrer dans les sols des minéraux très riches en métaux lourds, et les sols eux-mêmes sont plus ou moins fortement enrichis : ce sont les zones d'anomalies géochimiques.

### **I.A.1.2.2. Origine anthropique**

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds.

Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, le tableau I.1 nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,...) et anthropogénique (lié aux activités humaines)

**Tableau I.1:** flux des métaux lourds dans l'environnement

<b>Eliment</b>	<b>Flux anthropogénique (1)</b>	<b>Flux naturel (2)</b>	<b>Rapport (1) / (2)</b>
<b>As</b>	150	90	1.7
<b>Cd</b>	43	4.5	9.6
<b>Cr</b>	7810	810	9.6
<b>Cu</b>	9162	375	24.4
<b>Pb</b>	3665	180	20.4
<b>Hg</b>	17.8	0.9	19.8
<b>Ni</b>	1134	255	4.4
<b>Zn</b>	7467	540	13.8

## **CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES**

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9)). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

### **I.A.1.2.2.1. L'industrie**

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir (As, Hg, Mo, Se). D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : (Ta, Cr, Pb). Les industries de traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du (Cr, Zn, Cd, etc.). Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment. Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr). Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologies propres).

### **I.A.1.2.2.2. Les transports**

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus; On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier. [8]. Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures (Pb, Zn, Cu).

### **I.A.1.2.2.3. L'agriculture**

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse. Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn, et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu (35 à 175 ppm) et en Zn (150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers. Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre,.....) L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides.

## **I.A.2.2.4. Les décharges de déchets ménagers**

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99,9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans. On a déterminé un ordre de «mobilité» (facilité de transfert dans la phase aqueuse) :

Ni>Zn>Cd>Cr>Pb>Cu. Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexation sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques.

## **I.A.1.2.2.5. Les exploitations minières**

Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers.

Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles.

Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal.

## **I.A.1.2.2.6. Corrosion des canalisations**

Il s'agit ici des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et de  $\text{CuCO}_3$ . Les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus en plus en raison de la toxicité de ce métal.

## **I.A.1.3. Influence du pH sur les métaux lourds**

Les métaux lourds sont généralement plus solubles et plus mobiles à pH acide qu'à des pH basiques. En milieu acide, ils se trouvent sous forme d'ions libres, alors qu'une augmentation progressive du pH (donc des concentrations en ions hydroxydes) provoque la formation de complexes métalliques hydroxylés dans l'ordre suivant :  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{MOH}^+$ ,  $\text{M}(\text{OH})_2$ ,  $\text{M}(\text{OH})_3^-$  et  $\text{M}(\text{OH})_4^-$  ( $\text{M}^{2+}$  représentant des cations divalents tels que  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ ), le mercure n'augmentant pas sa coordination au-delà du complexe neutre  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . La spéciation des métaux peut également changer considérablement avec une augmentation de pH et en présence de certains anions. Par exemple, le carbonate et le sulfate, qui sont omniprésents dans l'environnement, précipitent les métaux lourds à des pH alcalins. les rendant ainsi indisponibles aux organismes. Par ailleurs, des composés organiques chargés négativement en milieu alcalin peuvent également renforcer la complexations des cations métalliques environnants [7].

## CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES

### **I.A.1.4. Influence des métaux lourds dans l'environnement et leurs effets biologiques**

Bien qu'ils soient largement répandus dans l'environnement, les métaux lourds existent généralement sous une forme inoffensive pour les organismes vivants. En effet, la forme chimique d'un métal conditionne sa disponibilité et donc sa toxicité vis-à-vis des organismes.

En concentration appropriée, de nombreux métaux sont essentiels à la survie. Par contre, en quantité excessive, ils peuvent être toxiques. Même une faible exposition à ces métaux, si elle est chronique, peut avoir de graves répercussions sur la santé. Du fait qu'il est impossible de dégrader ou de détruire les métaux lourds, ils ne sont pas décomposés et s'accumulent dans le corps humain ils se concentrent dans le foie, les reins, le cerveau, les os et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles. L'exposition aux métaux lourds a été liée aux troubles du développement, à divers cancers, à l'atteinte rénale et même, dans certains cas, à la mort [8-9]. Quelques impacts des métaux sur la santé humaine sont donnés dans le tableau (I.1).

<b>Particules</b>	<b>Toxicité</b>
<b>Plomb</b>	troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
<b>Cadmium</b>	Affections respiratoires, troubles rénaux
<b>Mercure</b>	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
<b>Nickel</b>	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
<b>Chrome</b>	Cancers, troubles dermatologiques, anémie

**Tableau I.2 :** Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine

Les organes cibles des métaux lourds sont différents : les ions métalliques se fixent sur les globules rouges (Pb, Cd, CH<sub>3</sub>Hg). Les métaux s'accumulent dans le foie et les reins (organes très vascularisés), les dents et les os fixent le plomb. D'autre part, les métaux solubles dans les lipides comme le plomb tétraéthyl ou le méthylmercure peuvent pénétrer dans le système nerveux central. Le danger est encore plus grand pour les enfants car chez eux la barrière hémato-encéphalique n'est pas entièrement développée (intoxication au plomb possible). Par diffusion passive et grâce à leur solubilité dans les lipides, le cadmium, le plomb, le nickel, le méthyl-mercure, traversent le placenta et peuvent s'y concentrer.

### **I.A.1.5. Influence du potentiel redox Eh.**

Le potentiel redox (Eh) est une mesure de la disponibilité en électrons dans un milieu.

Des valeurs de Eh, positives (jusqu'à 700 mV) indiquent un environnement oxydant et des valeurs de Eh, négatives (jusqu'à -400 mV) un environnement réducteur. Le potentiel redox est fonction du pH et varie d'environ -59 mV par unité de pH [10]. Certains métaux lourds peuvent exister dans différents états d'oxydation stables, comme par exemple les couples redox  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{3+}$  ou encore  $\text{Hg}^+/\text{Hg}^{2+}$ . Le potentiel redox peut modifier directement leur degré d'oxydation. Comme le transport des cations à travers les membranes biologiques dépend fortement de leur niveau d'oxydation, la biodisponibilité des métaux est directement influencée par le potentiel redox du milieu [11]. Petrilli et de Flora (1977) [12], ont montré par exemple que le chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  est ni toxique ni mutagène envers *Salmonella typhimurium*, tandis que le chrome hexavalent  $\text{Cr}^{6+}$  est toxique et mutagène pour cette espèce.

Le potentiel redox d'un environnement conditionne donc la biodisponibilité des métaux lourds directement et indirectement. Comme les effets du Eh et du pH sont interdépendants la forme ionique du métal est modifiée conjointement par la disponibilité des électrons et des ions  $\text{H}^+$  dans un environnement particulier. Par exemple, le cuivre devient insoluble à tous les Eh si le pH est supérieur à 6, et à un Eh inférieur à +200 mV si le pH est inférieur à 6 [13].

### **I.A.1.6. Influence des anions.**

Certains anions, tels que  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  forment des composés insolubles avec les métaux lourds, toujours en fonction du pH et du Eh du milieu. Inversement, d'autres anions forment des complexes solubles avec les métaux lourds ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ). La complexation des métaux lourds varie en fonction de la concentration en ligand : par exemple les complexes  $\text{MCl}^+$ ,  $\text{MCl}_2$ ,  $\text{MCl}_3^-$  et  $\text{MCl}_4^-$  (M=Cd, Hg, Pb, Zn) se forment en présence des concentrations croissantes de chlorure, selon la nature du métal et de son affinité pour le ligand. La nouvelle spéciation du métal (charge négative) modifie sa réactivité chimique. En effet, l'ion métallique libre  $\text{M}^{2+}$  peut s'adsorber sur les constituants minéraux d'un sol. Mais en présence de chlorure, des complexes de charge négative se forment, provoquant une désorption du métal et une augmentation de sa biodisponibilité [14-15]. Le niveau de coordination des complexes métalliques peut affecter leur toxicité.

# CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES

## I.A.2. Généralités sur les métaux utilisés

### I.A.2.1. Le mercure :

#### a. Modes de production

Le mercure provient de gisements souterrains situés à des profondeurs comprises entre quelques mètres et 700 mètres. Le minerai, encore appelé cinabre (sulfure naturel de mercure), est extrait par des techniques minières classiques, puis broyé et grillé dans un four. Le mercure, libéré sous forme vapeur, est recueilli par condensation.

#### b. Utilisations

Le mercure est utilisé dans diverses activités industrielles. Sur la base des réponses à un questionnaire de l'OCDE, les consommations du mercure se répartissent de la manière suivante entre 1988 et 1992 :

- Batteries électriques 25%,
- Equipements électriques et équipements de mesure 16%,
- Industrie chimique 28%,
- Amalgames dentaires 7%,

Autres applications (thermomètres, usage destiné aux laboratoires...) 14%.

#### c. Principales sources d'exposition

L'importance et la volatilité du mercure fait que sa principale source dans l'environnement reste le dégazage de l'écorce terrestre, qui en rejette annuellement plusieurs milliers de tonnes. L'activité volcanique constitue aussi une source naturelle de mercure importante. Les rejets anthropogéniques sont principalement dus à l'exploitation des minerais (mines de plomb et de zinc), à la combustion des produits fossiles (charbon – fioul), aux rejets industriels (industrie du chlore et de la soude...) et à l'incinération de déchets. Lindquist et al., [16], évaluent les émissions naturelles à 3000 t/an et les émissions anthropogéniques à 4500t/an.

#### d. Paramètres d'évaluation de l'exposition

##### d.1. Paramètres physico-chimiques

**Tableau I.3 :** Paramètres physico-chimiques concernant le mercure

Paramètre	Type de Composé	Valeur	Référence
Masse molaire (g/mol)	Elémentaire	200,59	[17], [18]
	Inorganique :		
	HgCl <sub>2</sub>	271,52	
	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	472,09	

## CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES

	<b>Organique</b>	<b>251,1</b>	
<b>Densité Vapeur/ à l'air liquide</b>	<b>Elémentaire</b> <b>Inorganique :</b> <b>HgCl<sub>2</sub></b> <b>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>  <b>Organique :</b> <b>CH<sub>3</sub>HgCl</b>	<b>13,546 à 20 °C</b>  <b>5,4 à 20 °C</b> <b>7,07 à 20 °C</b>  <b>4,06 à 25 °C</b>	[19...22]
<b>Solubilité dans l'eau</b>	<b>Elémentaire</b>	<b>56,7.10<sup>-3</sup> à 20 °C</b>	[23], [24]
<b>Coefficient de diffusion dans l'eau (cm<sup>2</sup>/h)</b>	<b>Elémentaire</b>	<b>6,3.10<sup>-6</sup></b>	[25]
<b>Coefficient de diffusion dans l'air (cm<sup>2</sup>/h)</b>	<b>Elémentaire</b>	<b>3,07.10<sup>-2</sup></b>	[19]
<b>Viscosité dynamique (Pa.s)</b>	<b>Elémentaire</b>	<b>1,55.10<sup>-3</sup> à 20 °C</b>	[19], [18]

### **d.2. Comportement**

#### **a. Dans l'eau**

Le mercure élémentaire est quasiment insoluble dans l'eau, la solubilité des composés organiques est variable, tous sont plus ou moins solubles. La solubilité des composés du mercure inorganique est très variable : des composés comme le chlorure mercurique sont solubles, le sulfure mercurique est complètement insoluble.

### **b. Dans les sols**

Le mercure est faiblement mobile dans le sol. Le mercure mis en contact avec le sol est rapidement immobilisé par les oxydes de fer, d'aluminiums et le manganèse, il a tendance à rester dans les zones de surface.

### **c. Dans l'air**

Le mercure élémentaire et les composés organiques du mercure sont volatils, les composés inorganiques le sont très peu.

### **d.3. Spéciation du mercure**

La spéciation du mercure est un peu plus complexe car il peut exister sous trois formes différentes : le mercure élémentaire ( $Hg^0$ ), le cation mercurieux ( $Hg^+$ ) et le cation mercurique ( $Hg^{++}$ ). Le mercure élémentaire, le seul métal liquide à température ambiante, peut facilement passer à l'état gazeux. Ainsi, à l'état de vapeur, le mercure va pénétrer préférentiellement (80%) dans l'organisme par les voies respiratoires.

### **I.A.2.2. Le Cadmium**

#### **a. Modes de production**

Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb.

#### **b. Utilisations**

Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques, des alliages.

La répartition dans les différents secteurs d'activité était la suivante :

- Cadmiage 8%
- Batteries 75%
- Pigments 12%
- Stabilisateurs 4%
- Autres 1%

#### **c. Principales sources d'exposition**

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques.

Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de

## **CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES**

l'acier constituent les principales sources de rejet atmosphérique. Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines. Il est aussi obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre.

### **d. Paramètres d'évaluation de l'exposition**

#### **d.1. Paramètres physico-chimiques**

**Tableau I.4** : Paramètres physico-chimiques concernant le cadmium

<b>Paramètre</b>	<b>Type décomposé</b>	<b>Valeur</b>
<b>Masse molaire g/mol</b>	<b>Cd</b>	<b>112,4</b>
<b>Densité</b>	<b>Cd</b>	<b>8,65</b>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	<b>Cd</b>	<b>Insoluble</b>

#### **d.2. Comportement**

##### **a. Dans l'eau**

Le cadmium à l'état métallique n'est pas soluble dans l'eau, ses sels le sont plus au moins (la solubilité dépend du contre ions et du pH). En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous formes de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques. a. Dans l'eau Le cadmium à l'état métallique n'est pas soluble dans l'eau, ses sels le sont plus au moins (la solubilité dépend du contre ions et du pH).

En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous formes de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques.

##### **b. Dans les sols**

Le cadmium est assez mobile dans les sols, néanmoins il a tendance à s'accumuler dans les zones supérieures du sol, riches en matière organique. La mobilité du cadmium est essentiellement fonction du pH du sol, son adsorption par la phase solide pouvant être multipliée par un facteur de 3 lorsque le pH augmente d'une unité dans la plage 4-8 [26].

Dans le sol, il existe sous forme soluble dans l'eau du sol :  $CdCl_2$ ,  $CdSO_4$  ou sous forme de complexes insolubles inorganiques ou organiques avec les constituants du sol.

##### **c. Dans l'air**

Le cadmium et ses composés ne sont pas ou sont très peu volatils. Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium (les autres formes étant des sels de cadmium).

## **d.3. Spéciation du Cadmium**

La spéciation du cadmium (Cd) est plus simple que celle du mercure ou du plomb car il ne possède qu'une seule forme ionique : le cation divalent :  $Cd^{++}$ , formé par la perte de deux électrons au niveau de la couche périphérique de l'atome neutre ( $Cd^0$ ). Le cadmium à l'état élémentaire (atome) n'est pas toxique pour les organismes vivants mais le devient après transformation (chimique ou biochimique) à l'état d'entité ionisée (chargée positivement), le cation divalent  $Cd^{++}$ .

## **I.A.2.1. Le fer**

### **I.A.2.1.1. Définition de fer :**

Le **fer** est l'élément chimique de numéro atomique 26, de symbole Fe.

Le corps simple est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, le plus souvent sous forme d'alliages divers. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau [27].

### **I.A.2.1.2. Généralités :**

En abondance, le fer est le quatrième élément dans l'écorce terrestre et le premier parmi les métaux lourds. On le trouve surtout sous forme de Fe (II) ou de Fe (III). Les principaux minerais de fer d'importance commerciale sont la magnétite, la sidérite, la limonite et l'hématite. Les plus grands gisements de minerai de fer au Canada sont situés en Ontario, au Québec et à Terre-Neuve. En 1984, plus de 40 millions de tonnes de minerai ont été extraites, cinq millions ont été importées et près de 31 millions ont été exportées. (1) Au Canada, le minerai de fer sert principalement à la production de l'acier. Ce secteur a consommé plus de 14 millions de tonnes de matières premières en 1984, la moitié étant obtenue à partir de ferraille d'acier et de fer. (2) Au Canada, la majorité des fours de fusion et des installations de recyclage de la ferraille sont situés à Hamilton et à Sault-Sainte-Marie, en Ontario, ainsi qu'à Sydney, en Nouvelle-Écosse. (2) Le fer est aussi utilisé dans la production de pigments pour la peinture, d'agents de polissage et de produits électriques [28].

## CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES

### **I.A.2.1.3. Histoire de fer :**

Or, cuivre, bronze, fer, fonte, acier : la chronologie du travail des métaux est liée à la maîtrise progressive par l'homme des lois physico-chimiques et des besoins énergétiques très différents qui conditionnent l'élaboration de chacun d'eux.

Ainsi l'écart des températures de fusion entre le cuivre (1083 °C) et le fer (1536 °C) justifie leur ordre d'entrée en scène.

Le fer est l'un des métaux les plus abondants de la croûte terrestre. On le trouve un peu partout, combiné à de nombreux autres éléments, sous forme de minerai. En Europe, la fabrication du fer remonte à 1 700 avant J.C. Depuis les Hittites jusqu'à la fin du Moyen Age, l'élaboration du fer resta la même : on chauffait ensemble des couches alternées de minerai et de bois (ou de charbon de bois) jusqu'à obtenir une masse de métal pâteuse qu'il fallait ensuite marteler à chaud pour la débarrasser de ses impuretés - et obtenir ainsi du fer brut, prêt à être forgé. La forge était installée à quelques pas du foyer où s'élaborait le métal. D'abord simple trou conique dans le sol, le foyer se transforma en un four, le "bas-fourneau", perfectionné petit à petit : de l'ordre de quelques kilos à l'origine, les quantités obtenues pouvaient atteindre 50 à 60 kilos au Moyen Age. On fabriqua aussi dès le début, de petites quantités d'acier, à savoir du fer enrichi en carbone. Un matériau qui se révéla à la fois plus dur et plus résistant.

L'amorce d'un bouleversement technique au cours du moyen age par les premières applications de *l'énergie hydraulique* à la métallurgie pour le martelage puis pour le soufflage des foyers amènera un nouveau procédé...

#### ***Puis vint la fonte***

Au XV<sup>ème</sup> siècle, la génération des premiers "hauts fourneaux" de 4 à 6 mètres de haut propagea une découverte fortuite mais majeure : un métal ferreux à l'état liquide, la fonte, qui se prêtait à la fabrication de toutes sortes d'objets (marmites, boulets de canons, chenets, tuyau).

La fonte permettait également de produire du fer en abondance, grâce à l'affinage : le lingot de fonte était chauffé et soumis à de l'air soufflé, ce qui provoquait la combustion du carbone contenu dans la fonte et un écoulement du fer goutte à goutte, formant une masse pâteuse de fer brut.

#### ***Et enfin l'Acier ...***

En 1786, Berthollet, Monge et Vandermonde, trois savants français, établirent la définition exacte du trio Fer-Fonte-Acier et le rôle du carbone dans l'élaboration et les caractéristiques de ces trois matériaux.

Toutefois, il fallut attendre les grandes inventions du XIX<sup>ème</sup> siècle (les fours Bessemer, Thomas et Martin) pour que l'acier, jusqu'alors fabriqué en faible quantité à partir du fer, connaisse un développement spectaculaire et s'impose rapidement comme le métal-roi de la révolution industrielle [29].

#### **I.A.2.1.4. L'origine du fer terrestre plus que jamais mystérieuse :**

Le fer contenu dans le manteau terrestre possède dans le système solaire une signature unique, dont l'origine est encore inconnue. Une équipe internationale de chercheurs, impliquant Mathieu Roskosz de l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (UPMC/CNRS/IRD/Muséum national d'Histoire naturelle), a montré qu'aucune distribution préférentielle des isotopes du fer n'est observée quelles que soient la pression et la nature de l'alliage de fer, alors qu'il était généralement admis que cette singularité serait liée à la taille de la Terre et à la formation de son noyau métallique. Ces résultats, publiés dans la revue *Nature Communications* le 20 février 2017, renforcent le mystère autour de l'origine du fer terrestre.

L'origine et l'évolution précoce de la Terre reste un problème scientifique difficile à aborder. En effet, la Terre étant une planète vivante et active, les témoins minéralogiques et chimiques de cette époque ont été majoritairement effacés par les milliards d'années de son histoire géologique. C'est pourquoi la manière dont la Terre s'est structurée - avec un noyau central, où domine le fer natif, entouré d'un manteau composé essentiellement de roches - reste sujet à d'intenses débats.

La Terre n'est pas le seul corps ainsi structuré dans le système solaire. Mercure, Vénus, Mars, la Lune et de nombreux astéroïdes de la ceinture principale possèdent également un noyau métallique. Pourquoi alors la surface et le manteau terrestres présentent-ils des proportions relatives d'isotopes<sup>1</sup> du fer différentes de ces autres corps célestes ? Depuis près de 20 ans, cette signature isotopique fait l'objet de plusieurs interprétations. Selon l'hypothèse dominante, la redistribution des isotopes du fer se serait opérée lors de la formation du noyau. Dans ce cadre, c'est la grande taille de la Terre, imposant de très hautes pressions, qui expliquerait la singularité de notre planète par rapport aux autres corps planétaires.

Pour tester cette hypothèse dans les conditions de pression extrême régnant au centre de la Terre, une équipe constituée de chercheurs américains et français (Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmo-chimie – UMPC / MNHN / CNRS / IRD/) a effectué, pour la première fois, des mesures in situ, en cellule à enclume de diamant, sur des roches et des

## **CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES**

alliages métalliques à des pressions dépassant 100 GPa. Ils ont utilisé une technique synchrotron (INRXS) qui permet de sonder précisément la manière dont vibrent les atomes de fer dans l'échantillon. C'est à partir de ces vibrations qu'ils ont ensuite pu déduire comment les isotopes se répartissent entre métal et roche.

Le résultat est sans ambiguïté : quelles que soient la pression et la nature de l'alliage de fer, aucune distribution préférentielle des isotopes n'est observée dans les conditions caractéristiques de la formation des noyaux planétaires. La formation des noyaux métalliques n'est donc pas responsable de la signature unique de la Terre. En d'autres termes, les isotopes du fer ne nous renseignent pas sur la formation des noyaux planétaires. La question de l'étrangeté de notre planète au sein du système solaire est plus que jamais posée. La réponse est sans doute à chercher dans l'importante oxygénation de son manteau ou dans la nature même des briques qui l'ont constituée il y a 4,5 milliards d'années. Bien que les scientifiques aient sondé la matière dans ses confins les plus intimes, l'anomalie isotopique de la Terre reste encore aujourd'hui mystérieuse [30].

### **I.A.2.1.5. Comportement dans les différents milieux :**

#### **I.A.2.1.5.1. Air**

Très peu volatil, les concentrations de fer dans l'air sont minimales, allant de 50-90 ng/m<sup>3</sup> à 1.3 µg/m<sup>3</sup> en fonction de la qualité de l'air (urbanisation, pollution, industries). Près des usines productrices d'acier et de fer, les concentrations peuvent atteindre jusqu'à 12 µg/m<sup>3</sup> (OMS,2003).

#### **I.A.2.1.5.2. Eau**

Le fer et ses composés sont très peu solubles dans l'eau et sont souvent associés à des particules insolubles. Suite au lessivage des sols par les eaux de pluie, la concentration en fer est plus élevée et plus variable dans les eaux douces que dans l'eau de mer, avec en moyenne respectivement 50 et 10 mg/L.

#### **I.A.2.1.5.3. Sols**

Le fer se retrouve dans le sol et notamment dans les sédiments sous formes d'oxydes minéraux complexes à des concentrations oscillant entre 4 à 100 mg/g. La formation d'oxydes minéraux

## **CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES**

dépend essentiellement du pH, de la teneur en argile et en matière organique.

### **I.A.2.1.6. Sources naturelles et liées à l'activité humaine**

La présence naturelle du fer dans les compartiments environnementaux est essentiellement due au lessivage des sols, avec dissolution des roches et minerais.

Le fer et ses composés se retrouvent dans le milieu naturel par :

- Les rejets industriels, urbains et agricoles
- La corrosion des canalisations métalliques
- L'utilisation de sels ferriques dans le traitement des eaux

L'usage des transports ferrés conduit également à la production d'oxydes de fer dans les enceintes de gare et de réseaux souterrains [31].

### **I.B. Les capteurs chimiques**

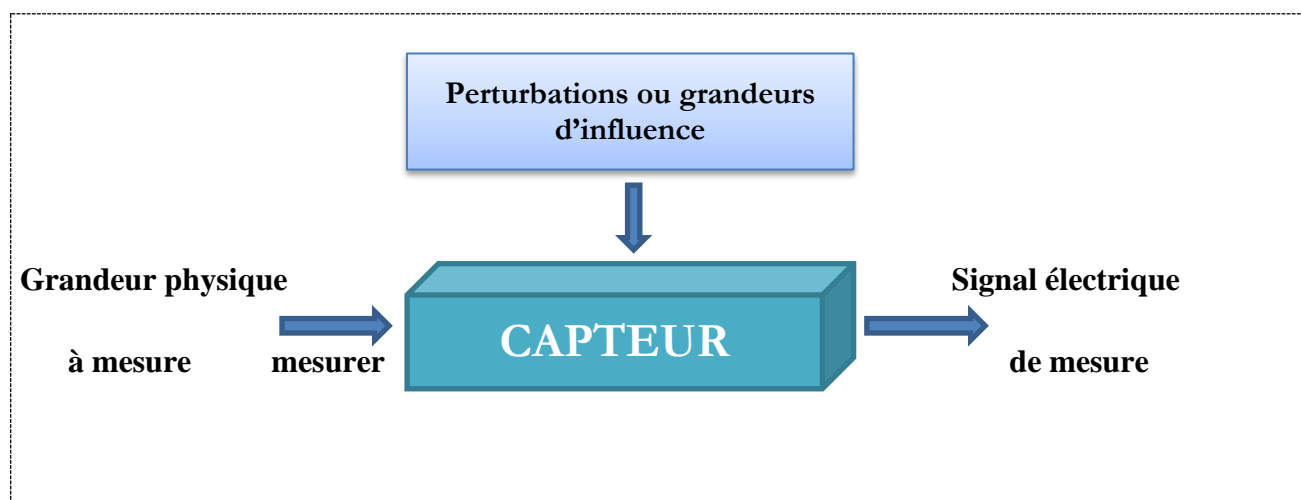
#### **Introduction :**

Dans de nombreux domaines (industrie, recherche scientifique, services, loisirs .....), on a besoin de contrôler de nombreux paramètres physiques (température, force, position, vitesse lumineuse, .....). Le capteur est l'élément indispensable à la mesure de ces grandeurs physiques. On a les capteurs devraient jouer un rôle essentiel dans l'environnement pour le suivi (à la fois intérieur et extérieur) et le contrôle de l'environnement (air, eau), pour une meilleure qualité de vie. Les prévisions mondial sur la consommation en énergie et les dégagements accidentels de polluants exige un développement accru de systèmes de control par une surveillance rigoureuse pour la protection de l'environnement, l'assainissement, et la restauration [32].

#### **I.B.1. Généralités sur les capteurs :**

##### **I.B.1.1. 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.[33].



**Figure I.1 :** Définition d'un capteur.

Les capteur sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation [34].

### **I.B.1.2. Structure d'un capteur :**

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous

#### **a. Le corps d'épreuve**

Le corps d'épreuve est un élément sensible qui réagit à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable.

#### **b. Le transducteur**

Le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.

#### **c. Le boîtier**

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

#### **d. L'électronique de conditionnement**

C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique.

### **I.B.1.3. Type de grandeur physique :**

On peut classer les grandeurs physique en 6 familles, chaque s'associant à l'une d'entre elles :

- ❖ **Mécanique** : déplacement, force, débit...
- ❖ **Thermique** : température, capacité thermique, flux thermique...
- ❖ **Electrique** : courant, tension, charge, impédance, diélectrique...
- ❖ **Radiatif** : lumière visible, rayon  $\alpha$ , micro-onde...

❖ **(Bio) chimique** : humidité, gaz, sucre, hormone...

## **I.B.1.4. Principe d'un capteur :**

Le capteur est chargé de prélever une grandeur physique à mesurer et de la transformer en une grandeur exploitable.

- **La grandeur physique** : à mesurer, souvent appelée « mesurande », n'est en général pas directement utilisable. Elle constitue le signal d'entrée (ou stimulus) du capteur.
- **La grandeur exploitable** : est souvent de nature électrique. Elle constitue le signal de mesure ( ou signal de sortie, ou réponse) du capteur. Elle est une représentation de la grandeur à mesurer et doit être indépendante des autres grandeurs pouvant influencer sur le capteur. Ces grandeurs étrangères portent le nom de grandeurs d'influence.
- **La grandeur d'influence** : sont des grandeurs étrangères qui, selon nature et leur importance, peuvent provoquer des perturbations sur les capteur. C'est donc une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie. Citons en particulier :
  - **La température.**
  - **La pression environnante.**
  - **Les vibrations.**
  - **L'humidité, la projection d'eau.**
  - **Les ambiances corrosives.**
  - **Les perturbations électromagnétiques.**
  - **Les accélérations et la pesanteur.**
  - **L'alimentation électrique du capteur.**

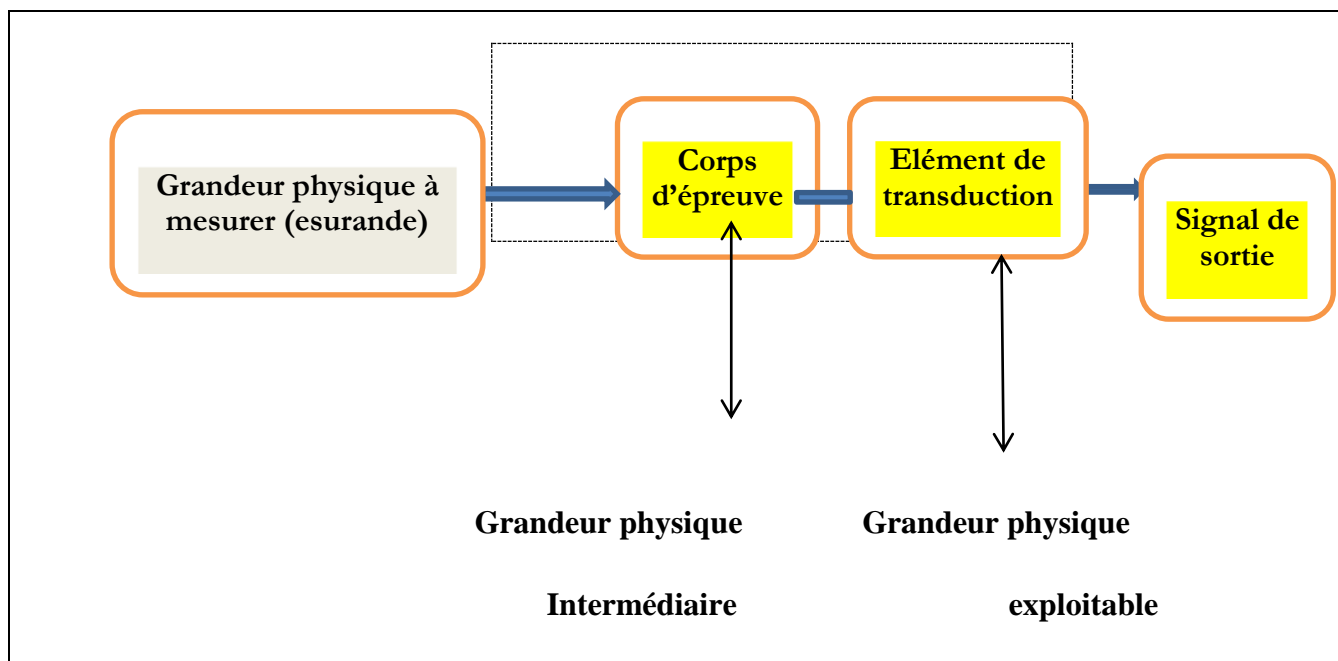


Figure 1.2.:Schéma de principe d'un capteur [34].

## I.B.1.5. Types de capteurs :

On classifie 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.

### I.B.1.5.1. Capteurs passifs :

il s'agit de capteur dont la grandeur de sortie est une variation de résistance ou une impédance. Il constitue des éléments passifs d'un circuit électrique. Ce circuit a pour rôle de leur apporter ou une énergie pour convertir la variation d'une impédance en une variation de tension ou de courant. Le modèle électrique équivalent est celui d'un dipôle passif qui peut être résistif, capacitif ou inductif.

Le tableau ci-dessous Tableau 1-1. Résume, en fonction du mesurande, les effets utilisés pour réaliser la mesure.

## CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES

**Tableau I.5.** Les effets utilisés pour réaliser la mesure.

Mesurande	Grandeur de sortie	Matériaux
<b>Température</b>	Résistivité	Platine, nickel, cuivre, semi-conducteur
<b>Très basse température</b>	Constante diélectrique	Verre
<b>Flux optique</b>	Résistivité	Semi-conducteur
<b>Déformation</b>	Résistivité	Alliages nickel
	Perméabilité magnétique	Alliage ferromagnétique
<b>Position</b>	Résistivité	Magnétorésistance
<b>Humidité</b>	Résistivité	Chlorure de lithium

### I.B.1.5.2. 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.

**Tableau I.6.** Les principes physiques un dipôle actif [35-36].

Mesurande	Grandeur de sortie
<b>Température</b>	<b>Tension</b>
<b>Flux optique</b>	<b>Courant</b>
<b>Force, pression, accélération</b>	<b>Charge</b>
<b>Position</b>	<b>Tension</b>
<b>Vitesse</b>	<b>Tension</b>

## CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES

### **I.B.1.6. Grandeurs d'influence :**

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs étrangères qui, selon nature et 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 électrique, mécanique et dimensionnelle 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, les seconds peuvent modifier une propriété électrique.
- ✓ La tension d'alimentation [37].

### **I.B.1.7. Paramètres caractéristiques des capteurs [38].**

Il existe un certain nombre de caractères communs à tous les capteurs lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement donné.

- **La sensibilité :** elle change dans un signal mesuré par unité de concentration.
- **La limite de détection :** la valeur la plus basse de concentration qui peut être détectée par un capteur, dans des conditions définies.
- **La gamme dynamique :** la gamme de concentration entre la limite de détection et la valeur de concentration supérieure.
- **La sélectivité :** la réponse d'un capteur chimique est liée à détecter, la modification du signal de sortie peut être introduite par la détection d'autres espèces chimiques.
- **Le temps de réponse :** c'est le temps nécessaire pour que le signal de sortie soit stable pour une nouvelle valeur de concentration après la modification de la concentration initiale.
- **La stabilité :** c'est la capacité d'un capteur pour maintenir ses performances pendant un certain temps lors d'une exécution.

- **Linéarité** : un capteur est dit linéaire s'il présente la même sensibilité sur toute l'étendue de sa plage d'emploi.
- **Réversibilité** : elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation.
- **Fiabilité** : la fiabilité est définie comme la capacité d'un capteur fonctionnant correctement, c'est-à-dire, à fournir des données avec une précision annoncée.
- **Autonomes** : c'est-à-dire sa durée maximale de fonctionnement continu sans intervention humaine et sa capacité d'auto entretien.

Un capteur doit être rapide, il doit donner une réponse en temps réel, chaque essai doit être reproductible et facile à calibrer, il doit être robuste et résister aux changements de température, PH, force ionique. De plus son utilisation doit être simple, requérant un minimum de technicité.

### **I.B.2. Principe des capteurs chimiques :**

#### **I.B.2.1. 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 chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyste) 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 [39].

Enfin, le signal transmis est analysé et transformé en un information simple pour l'utilisateur (tension ou courant ). Outre ces trois fonction : Reconnaissance, Transduction et analyse, nécessairement présentes dans tout capteur, une fonction d'amplification est utile pour accroître la sensibilité du capteur [40].

Un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié [41].

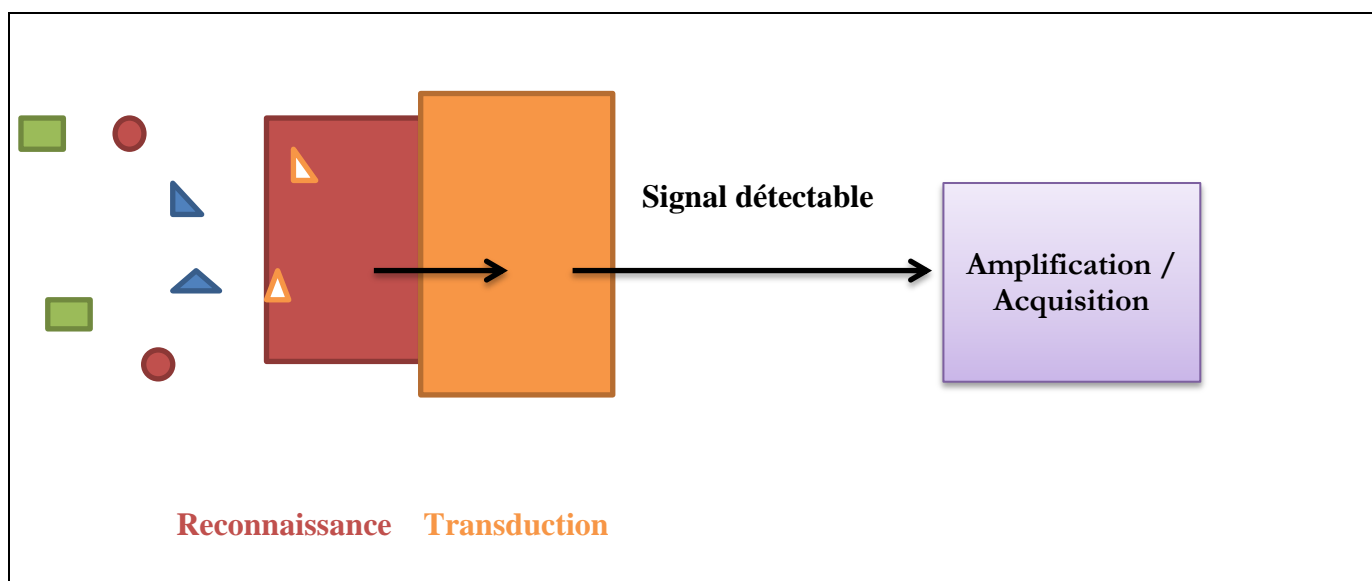
Le principe fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec une espèce chimique pour assurer ainsi une

## CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES

bonne sélectivité. Cette dernière est souvent optimisée par dépôt du matériau (cas des récepteurs) sur la surface du transducteur.

L'adsorption physico-chimique sur la surface du capteur conduit à la modification d'une grandeur physique, le plus souvent cette grandeur sera la résistivité du matériau et parfois la variation de la masse de l'élément sensible.

Selon les molécules à détecter, plusieurs revêtements ont été développés.



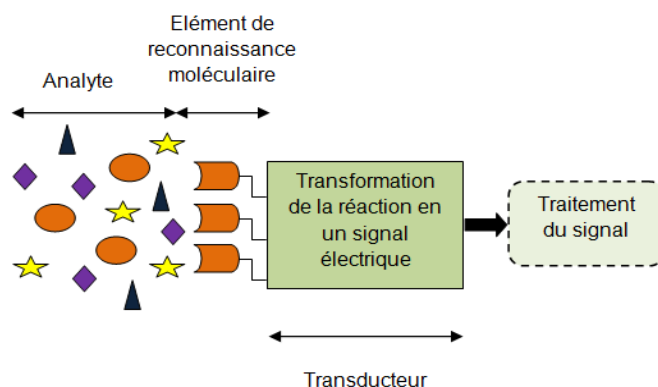
**Figure I.3.** Schéma de principe d'un capteur chimique .

### **I.B.2.2. Structure d'un capteur chimique**

Les capteurs chimiques sont composés de deux parties essentielles (voir figure 1.4). La première concerne la réception appelée aussi élément de reconnaissance moléculaire (couche sensible). Il s'agit de la partie qui transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal).

La deuxième partie est la transduction. C'est la partie qui concerne la transformation du signal ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable [42] . Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optiques, électrochimiques, mécaniques, thermoélectriques...etc. Nous détailleront ces diverses approches dans ce qui suit.

**Figure I .4.** Structure d'une capteur



### **I.B.2.2.1. La couche sensible**

Le développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs chimiques a été un sujet de recherche dans plusieurs travaux menés jusqu'à présent. Le choix de la couche sensible est la base du fonctionnement de ces capteurs du fait qu'elle est choisie pour entrer en réaction spécifique avec l'analyte ; ce qui assure une bonne sensibilité et une bonne sélectivité. Pour cela plusieurs revêtements ont été développés dans lesquels le choix du matériau utilisé comme couche sensible se fait selon le type des molécules à détecter. Parmi les matériaux utilisés nous avons des oxydes métalliques, et des polymères [43].

### **I.B.2.2.2. Les transducteurs**

Le transducteur représente l'élément physique du capteur. Il sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre un analyte et la couche sensible du capteur pour la transformer en signal électrique. Suivant le type de la modification chimique, on choisira le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par la couche sensible en présence du gaz à détecter. Différents systèmes de transduction, basés sur plusieurs principes, sont généralement utilisés afin de convertir la reconnaissance moléculaire en un signal électrique exploitable. Certains transducteurs peuvent être employés, pour la mesure d'enthalpie de réaction (thermistance), du changement de la masse (cristal piézoélectrique), l'épaisseur de couche (réflectométrie)...etc. [44].

## **I.B.2.3. Les différents types des capteurs**

Généralement, les capteurs sont classés en fonction de leur principe de détection. Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu du principe de détection de quelques types de capteurs [45].

### **I.B.2.3.1. Capteurs électrochimiques**

Le principe de fonctionnement est basé sur les réactions d'oxydoréduction. Il est constitué d'un transducteur physique et d'un élément chimique sélectif. L'absorption de l'espèce à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre l'espèce et la cellule. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne sélectivité [46]. Les capteurs électrochimiques sont classés en trois catégories selon leur mode de transduction : potentiométrique, impedimétrique, conductimétrique ou ampérométrique.

#### **I.B.2.3.1.1. Capteurs conductimétriques**

Dans ce cas, les capteurs sont classés comme des capteurs chimiques, bien qu'ils permettent plutôt de mesurer une grandeur physique : la conductivité électrique des solutions. Cette dernière est directement liée à la présence des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions dans la solution. La conductance d'un corps est donnée par l'équation :

$$G = g \cdot A / l \quad \text{Equation 1.2}$$

Où

- $g$  (en  $S \cdot cm^{-1}$ ) : La constante caractéristique d'un produit connu, représente la conductance ou conductivité spécifique.
- $A/l$  en (cm) : La constante géométrique de la cellule.

Le capteur est soumis à un signal électrique, généralement alternatif et de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations des électrodes. La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface  $A$  et la longueur  $l$  sont données. La mesure intègre tous les ions présents dans la solution, il n'y a donc pas de sélectivité [47].

## I.B.2.3.1.2. Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure constituée de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec tous les couples réd-ox contenus dans la solution et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser [48-49]. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst [50]. Parmi les capteurs potentiométrique, il existe les transistors à effet de champ (ISFET : Ion Sensitive Field Effect Transistor). Les capteurs de ce type ont la structure classique d'un transistor MOS à effet de champs sauf qu'ils sont utilisés en milieu liquide ou la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible, en contact avec le milieu à étudier.

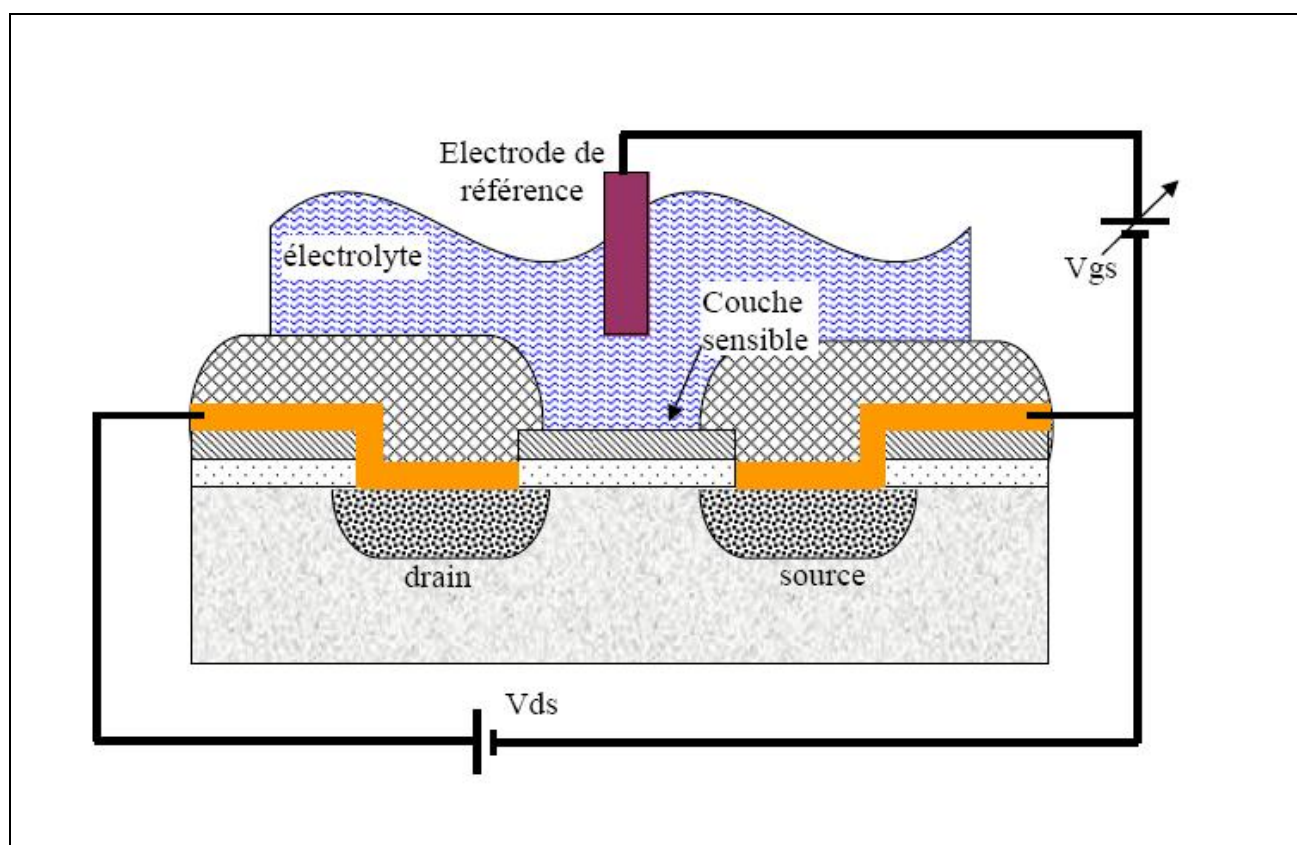


Figure I. 5. Capteur a transistor ISFET.

La grille métallique est isolée de drain et de la source au moyen d'un oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et commande le courant drain source ( $I_{ds}$ ) électro-statiquement. En gardant les polarisations drain-source  $V_{DS}$  et grille-source  $V_{GS}$  constantes, la nature et la quantité de l'analyte adsorbé conduisent à une variation du courant drain-source  $I_{DS}$  facilement mesurable. Ce genre de

capteur se sert d'une électrode de travail ou électrode à ion sélectif ou ISE (Ion Selective Electrode) sur laquelle est fixée une couche sensible. Les ISEs ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO<sub>3</sub>, pNH<sub>4</sub>, pF, pPO<sub>4</sub>, silice,...) dans de large gamme de concentration. Néanmoins, elles sont fragiles, relativement chères, non intégrables d'un point de vue monolithique. Elles ont enfin besoin de maintenances régulières et ont une résistance de sortie très élevée [51-52].

### **I.B.2.3.1.3. Les capteurs ampérométriques.**

L'ampéremètre est une technique qui repose sur détermination de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Elle est indicatrice, la seconde étant en général une électrode de référence. Il est donc possible, après étalonnage de déterminer la concentration de certains corps présents, par la mesure de l'intensité.

Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, de la concentration des espèces électro actives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion).

Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement. La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène (électrode de Clark), les sucres, les alcools, les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle.

### **I.B.2.3.1.4. Capteur impédimétrique.**

Le principe de ce type de capteur électrochimique repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance, Cette technique permet de contrôler le processus de transfert de charge à l'interface électrode électrolyte.

Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à électrodes, une électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible (bio récepteur), une électrode de référence et une électrode auxiliaire. En effet, un potentiel imposé avec une perturbation sinusoïdale de faible amplitude. Entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice, permet la mesure d'un courant, de la même forme, généré entre électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesuré définit l'impédance du système électrochimique. Cette impédance peut être représentée par un circuit électrique équivalent selon le type du système (système faradique ou système non faradique).

Ce circuit permet d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge qui se produit à l'interface électrode / électrolyte. Dans un système de biocapteur ces paramètres varient lorsqu'il y aura des changements interraciaux provenant des interactions biomoléculaires à la surface de l'électrode indicatrice

L'ampèremètre est le mode le plus utilisé pour le biocapteur enzymatique. De nombre travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface d'électrode, la miniaturisation de capteur (ultra microélectrodes) et leur intégration des systèmes fluidique [53].

### **I.B.3. Différents types d'interaction entre l'espèce chimique et la partie sensible du capteur chimique**

#### **I.B.3.1. Adsorption physique**

Les espèces adsorbées à la surface de la structure sont en équilibre grâce aux forces de Van der Waals qui sont faciles à rompre par désorption (lavage par exemple) donc on aura une réversibilité de mesure plus aisée. La variation de la concentration de l'espèce à détecter peut être déterminée par la variation de la capacité du système [54].

#### **I.B.3.2. Adsorption chimique**

Le mécanisme d'interaction est une liaison chimique ce qui présente un caractère difficilement réversible. Le capteur sera sélectif puisqu'il pourra reconnaître facilement une espèce ionique de charge et de dimension bien définies. La reconnaissance se traduit par la formation d'un complexe qui peut donner des informations relatives à la structure moléculaire. Un signal électrique sera recueilli par la suite [55].

## **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présentés des métaux lourds qui seront élaborés au cours de notre travail, leurs risques pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement, ensuite nous avons donnés des notions sur les capteurs chimiques et les biocapteurs sur leur structure générale, leur principe de fonctionnement ainsi que sur les paramètres caractéristiques de chacun d'entre eux.

**CHAPITRE II**  
**LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## **II. Voltamétrie cyclique**

### **II.1. Définition**

La voltampérométrie cyclique (ou 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 voltampérométrie cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes, appelées "potentiels 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 voltammétrie 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 la vitesse de réactions couplées au transfert d'électrons. [56].

#### **II.1.2. Description**

Dans une expérience de voltammétrie, 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 potentiels », en balayant le potentiel d'électrode linéairement avec le temps entre deux limites, appelées « potentiels 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 pour 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 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 (analytes) sont dissoutes en solution, mais il peut aussi arriver qu'elles soient adsorbées ou greffées volontairement sur l'électrode.

Un dispositif à trois électrodes est utilisé. Il s'agit d'utiliser une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). 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 du 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.

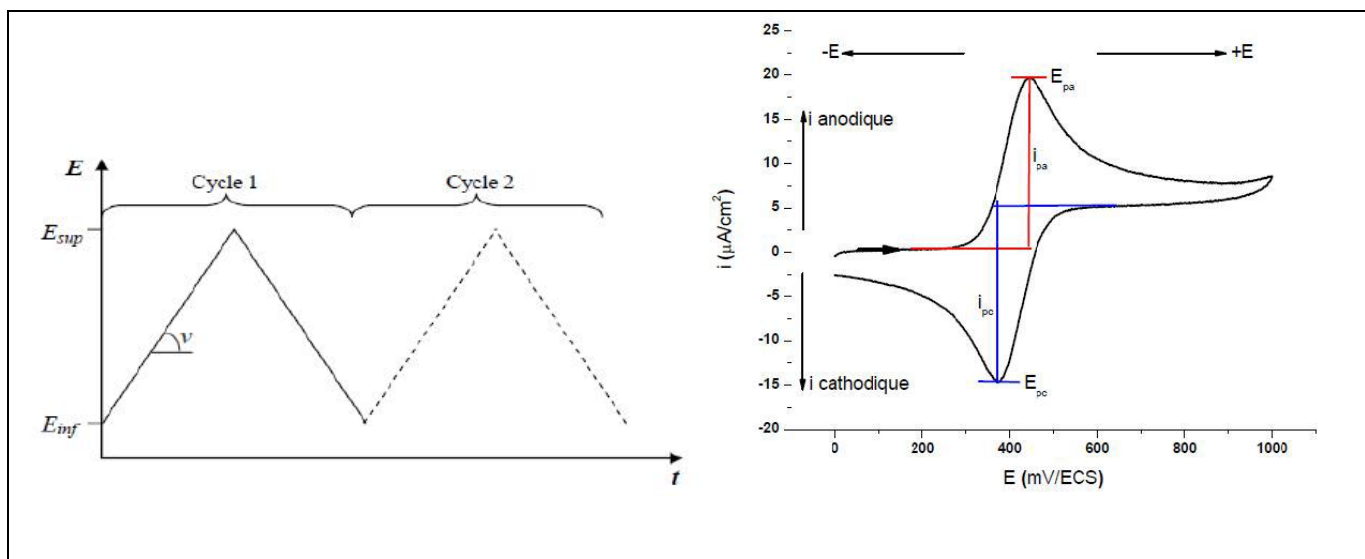
La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électroactivité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée) [56].

**II.2. Technique de voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites  $E_{inf}$  et  $E_{sup}$  choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire (Fig.II.1) et est caractérisée par la vitesse de balayage.

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

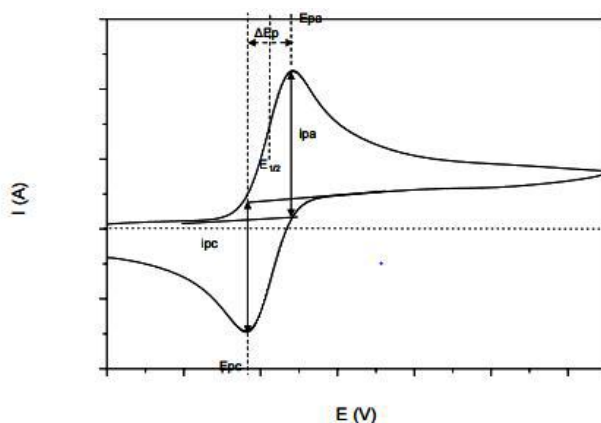
Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme.



**Figure II. 1.** Voltampérogramme de Ox/Red .

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_{inf}$  (potentiel inférieur) et  $E_{sup}$  (potentiel supérieur), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage  $\nu$ , nous avons dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + \nu t$  (balayage aller) et  $E(t) = E_i - \nu t$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [57].

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme (Fig.II.2).



**Figure II .2.** voltampérogramme cyclique d'un couple redox.

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

$i_{pc}$ ,  $i_{pa}$  : courants de pics 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 quantité 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,  $\Delta E_p$  (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) [58-59].

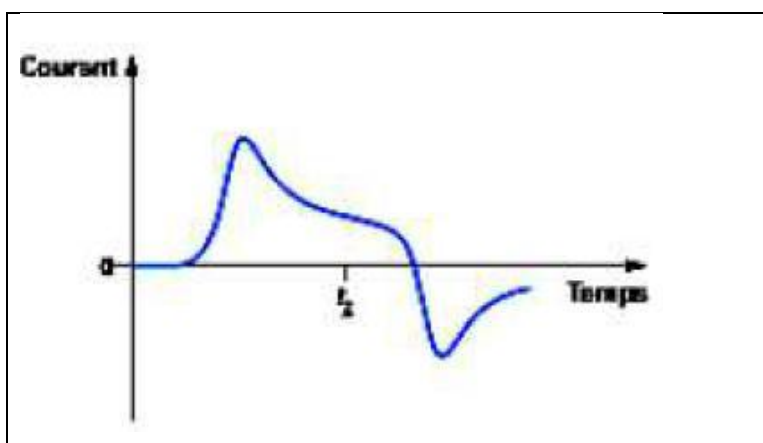


Figure II .3. Variation du courant en fonction du temps.

### II.3. Principe voltampérométrie cyclique

Dans une expérience de voltampérométrie cyclique du potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail augmente de façon linéaire avec le temps (vitesse de balayage (V/s)). En même temps, le courant est mesuré entre le travail et l'électrode de compteur (ou auxiliaire) ayant pour résultat les données qui sont tracées dans le courant ( $i$ ) vs potentiel ( $E$ ). Réduction et oxydation des événements sont observés et assignés dans les parcelles qui en résulte. Réduction des événements se produisent en analyte de tensions potentielles spécifiques où la réaction  $M^{+n} + e^- \rightarrow M^{+(n-1)}$  ( $M$  = métallique) est énergétiquement favorable (dite potentiel de réduction) et mesuré en augmentant les valeurs actuelles. Le courant augmentera à mesure que le potentiel de tension atteint le potentiel de réduction de l'analyte, mais tombe alors que le taux maximal de transfert de masse a été atteinte. Le courant ne descend qu'à atteindre l'équilibre à une valeur constante. Les réactions d'oxydation ( $M^{+n} \rightarrow M^{+(n+1)} + e^-$ ) peut également être observée comme une diminution des valeurs actuelles à des potentiels qui énergiquement favorisent la perte d'électron(s). Les voltampérogrammes qui en résultent sont ensuite analysées et le potentiel ( $E_p$ ) et les données actuelles ( $j'ai_p$ ) pour la réduction et de manifestations d'oxydation dans des conditions expérimentales chaque installation sont notées. Ces renseignements peuvent être utilisés pour évaluer le caractère

réversible de réduction couplée et événements de l'oxydation. Comme indiqué plus haut potentiels de pointe ( $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ ) et des courants de pointe ( $j'ai_{pc}$  et  $j'ai_{pa}$ ) sont des paramètres fondamentaux utilisés pour caractériser un événement ou un couple redox. Au cours d'un processus d'oxydo-réduction réversible, les formes oxydées et réduites d'un composé sont en équilibre à la surface de l'électrode. L'équation de Nernst décrit la relation entre le potentiel et le rapport d'équilibre,  $([R] / [O])_{x=0}$ .

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{R}{O_{x=0}} \quad (1)$$

Où,  $E^o = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$  s'appelle le potentiel formel de la réaction et prend en compte les coefficients d'activité et d'autres facteurs expérimentaux.

Plus précisément, le courant de crête d'une réaction réversible est donné par :

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} \nu^{1/2} C_o^* \quad (2)$$

Où,  $j_e_p$  est le sommet le courant en ampères,  $n$  est le nombre d'électrons impliqués,  $A$  est la zone de l'électrode en  $cm^2$ ,  $D_o$  est la constante de diffusion ( $cm^2/s$ ),  $\nu$  est la vitesse de balayage ( $V/s$ ) et  $C_o^*$  est la concentration en vrac ( $moles/cm^3$ ). La constante de diffusion peut être mesurée à l'aide de plus vastes expériences détaillées ailleurs et n'est pas l'objet de cette vidéo<sup>1</sup>. Toutefois, les lignes directrices plus basiques peuvent servir pour l'évaluation de la réversibilité du système<sup>1</sup>. Critères d'un système totalement réversible<sup>1</sup>:

1.  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV$  à diverses analyse taux  $n =$  nombre d'électrons
2.  $\left| E_p - \frac{E_p}{2} \right| = \frac{59}{n} mV$  à diverses scan tarifs
3.  $|j'ai_{pa}/j'ai_{pc}| =$  scan de 1 à divers tarifs
4.  $E_p$  est indépendante de  $\nu$   $\nu =$  vitesse de balayage
5. aux potentiels au-delà  $E_p, j'ai^{-2} \propto t$

Les tests de diagnostic simples permettant de définir un système totalement irréversible à 25 ° C sont :

1. Aucun Pic inverse (il s'agit d'irréversibilité chimique, mais pas nécessairement à l'irréversibilité de transfert électronique)
2.  $E_{pc}$  se déplace  $-\frac{30}{\alpha_c n_\alpha} mV$  pour chaque décennie augmentent dans  $v$  (irréversibilité électrochimique)
3.  $\left| E_p - E_{\frac{p}{2}} \right| = \frac{48}{\alpha_c n_\alpha} mV$

Enfin, des tests de diagnostic permettant de définir un système quasi réversible sont :

1.  $\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| = 1$  provided  $\alpha_c = \alpha_a = 0.5$
2.  $\Delta E_p$  is greater than  $\frac{59}{n} mV$  and increases with increasing  $v$
3.  $E_{pc}$  décale négativement avec l'augmentation de  $v$

La position de la réduction et/ou les événements d'oxydation permet d'en déduire des informations sur la nature électronique des complexes de métaux de transition et les effets sur des ligands donneurs. Par exemple, le  $Fe^{+3/+2}$  potentiel de réduction de dérivés du ferrocène est très sensible à l'environnement électronique fournie par l'ensemble de ligand cyclopentadiényle (Cp). (Retire) Cp substituants électro-donneurs augmenter la densité (diminution) de l'électron sur le centre de fer et décaler le potentiel redox des valeurs négatives (positif) par rapport au Fe. Dans le présent protocole ferrocène serviront à titre d'exemple. Conditions expérimentales comme solvant, le choix de l'électrolyte et l'aire de répartition potentielle étudiée (fenêtres de balayage) sont largement dictées par la solubilité de l'analyte et des conditions expérimentales. Les utilisateurs sont encouragés à consulter les textes pertinents tels que Bard et Faulkner<sup>1</sup> pour en savoir plus [60].

#### **II.4. Composants**

En général, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes

à quelques minutes. Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes.

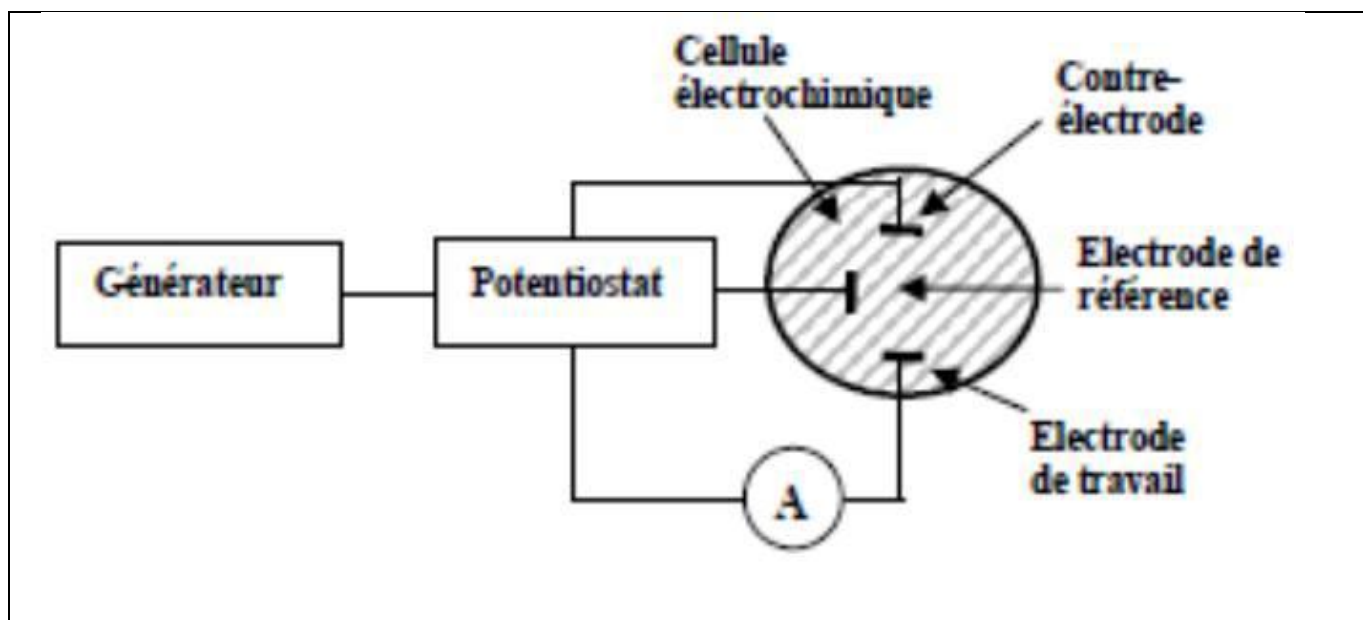
La figure (II.4) donne le schéma de base d'un montage expérimentale couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques. Les unités de base d'un tel montage (analyseur voltampérométrique) sont :

- ✓ Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

Les trois électrodes sont:

- une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
  - une électrode de référence dont le potentiel est constante et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
  - une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.
- ✓ Un circuit électronique extérieur (potentiostat), au quel sont reliées les trois électrodes,

permet l'application précise des fonctions potentielles et la mesure du courant résultant [61].



**Figure II .4.** dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

### II.5. Avantages de la voltampérométrie cyclique

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

- ❖ La rapidité de mesures.



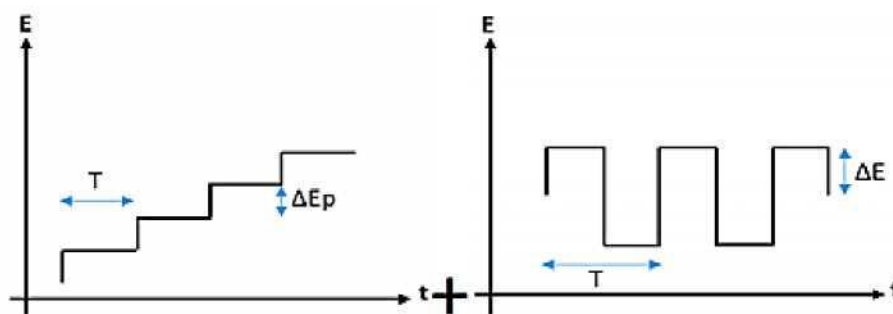


Figure. II. 5 :Superposition de la tension carrée symétrique à une tension en escalier

le courant est mesuré deux fois par période, une première fois à la fin de l'impulsion dans le sens direct et une seconde fois à la fin de l'impulsion dans le sens inverse. La figure II.5 schématise la forme de potentiel appliquée dans le cas de la SWV.

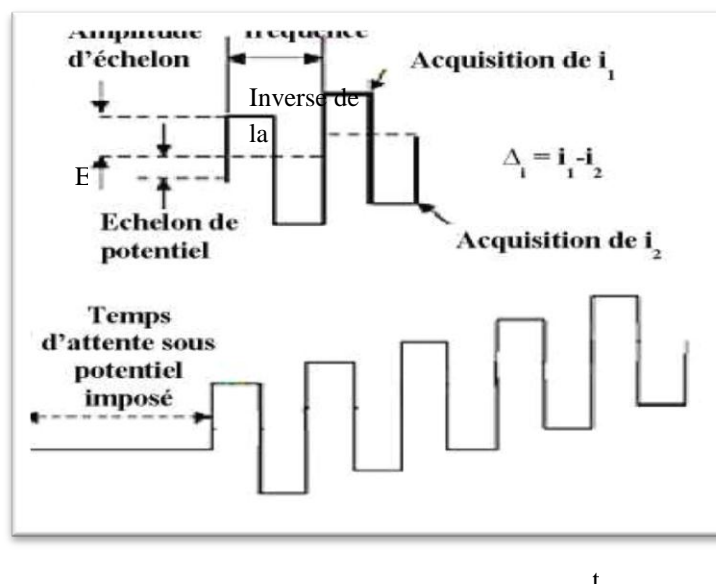


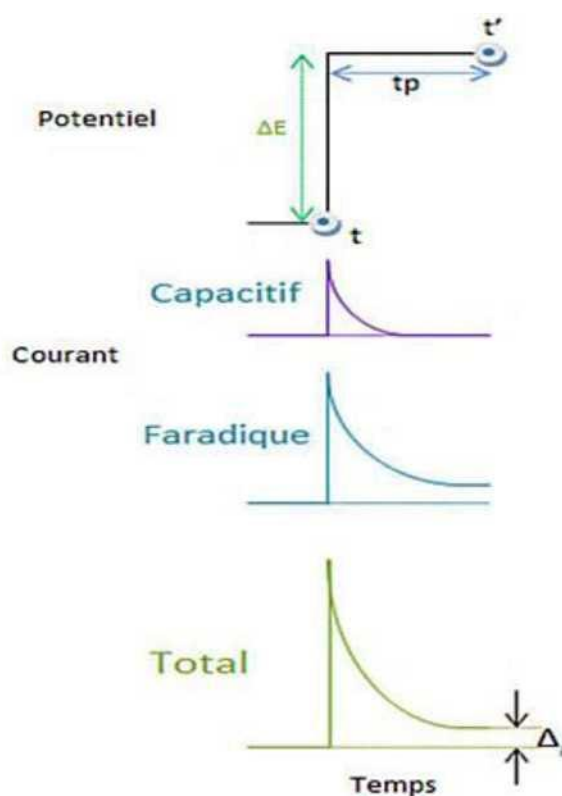
Figure .II.6 :Allure de la commande de potentiel impose en fonction du temps en Voltammetrie a vague carrée.

Les paramètres caractéristiques de la voltammetrie à vague carrée sont :

- $\Delta E_p$ : Pas d'escalier (mV).
- $\Delta E$  : amplitude de l'échelon (mV).
- $f$  : fréquence ( $s^{-1}$ ).

Lors de l'impulsion, le potentiel de l'électrode de travail est change quasi instantanément.

La charge emmagasinée dans la double couche dépend du potentiel appliqué aux bornes de ce condensateur. L'adaptation de cette charge induit un courant capacitif qui décroît exponentiellement au cours du temps. Parallèlement à cela, aux potentiels où une réaction faradique a lieu, l'impulsion provoque une variation brusque des concentrations d'oxydant et de réducteur à l'électrode qui modifie le gradient de concentration et conduit à une variation du courant faradique. Celui-ci décroît moins vite que le courant capacitif. La Figure II-6 montre la dépendance temporelle des courants capacitif et faradique après un saut de potentiel.



**Figure II.7** : Evolution temporelle des courants capacitif, faradique et total suite à une Impulsion de potentiel.

Le courant est mesuré juste avant (t) et à la fin (t') d'une impulsion de hauteur AE et de durée tp constantes. La différence entre les courants mesurés,  $A_i = i_2 - i_1$ , est portée en fonction du potentiel précédant l'impulsion. En voltamétrie à signaux carrés, le courant capacitif ( $i_c$ ) possède pratiquement la même valeur aux instants t et t'. Donc la résultante différentielle ( $i_c(t') - i_c(t)$ ) est pratiquement nulle. Cette méthode permet donc de privilégier considérablement le courant faradique par rapport au courant capacitif. En effet, la différence entre les courants reste importante à la fin de l'impulsion. Grâce à cette technique, la mesure ne porte que sur le courant faradique, ce qui permet d'augmenter la sensibilité de la mesure. Dans cette méthode, la vitesse de balayage peut varier dans des larges gammes, en effet cette vitesse est égale au rapport entre le pas de l'escalier et la période de la tension carrée [65].

$$V = \Delta E_p / T \dots\dots\dots (\text{Eq. II. 2})$$

- $\Delta E_p$ : Pas d'escalier (mV).
- T : période (s).

Le balayage peut donc être très rapide, ce qui permet de réduire de façon importante la durée d'analyse d'un échantillon et d'obtenir une moyenne de plusieurs cycles pour accroître le rapport signal/bruit.

Signalons enfin que les vitesses de balayage sont beaucoup plus grandes qu'elles pour la voltammétrie cyclique : l'échantillonnage du courant permet en particulier de négliger le courant capacitif, alors qu'en voltammétrie cyclique à forte vitesse de balayage, la composante capacitive du courant total entraîne une importante distorsion du signal.

Pour un système réversible, la densité de courant différentiel  $A_{ip}$  est proportionnelle à la

$$\Delta i_p = nFC_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{f}, \Omega = \exp\left(nF \frac{\Delta E}{2RT}\right) \dots\dots\dots (\text{Eq. II. 3})$$

racine carrée de la fréquence selon cette équation [66-67]

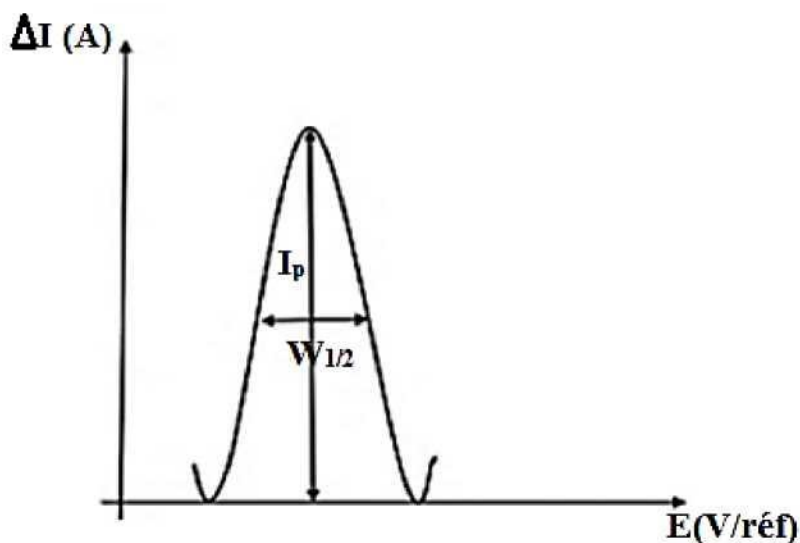
- $C_0$  : concentration de l'espèce électro active ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )
- D : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
- AE : amplitude du signal carré en V (AE = 50mV)
- n : nombre d'électrons échangés
- f : fréquence du signal carré imposé (Hz)

- F : constante de Faraday (C.mol<sup>-1</sup>)
- R : constante des gaz parfaits (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)
- T : température absolue (K)

Le système peut être considéré comme réversible dans le domaine de fréquences où  $A_{ip}$  est proportionnel à la racine carrée de la fréquence [68]. La courbe obtenue a une forme gaussienne (figure III.7) et la largeur à mi-hauteur du pic est définie par la relation [69- 70].

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 4)}$$

- $W_{1/2}$  : largeur à mi-hauteur en V.
- F : la constante de Faraday.
- n : représente le nombre des électrons.
- T : la température en Kelvin.



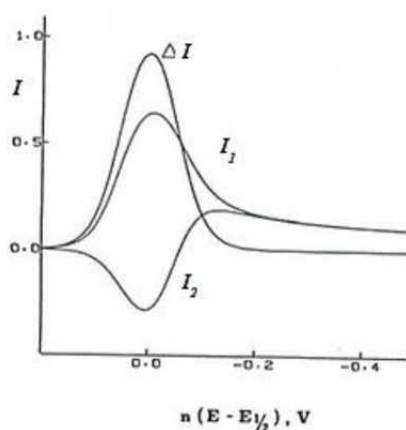
**Figure II.8 :** Voltammogramme à signaux carré représentatif des courbes obtenues avec la méthode

**II.6.1. DÉFINITION**

**II.6.1.1.Principe de la voltampérométrie à ondes carrées**

Le signal d'excitation est obtenu en superposant à un « escalier » de potentiel, de hauteur  $\Delta E_p$  une onde carrée symétrique d'amplitude  $\Delta E_s$  en phase avec la fréquence des « marches de

l'escalier » . Le courant est échantillonné pendant des intervalles de temps très courts à la fin de chaque impulsion là où le courant de charge est pratiquement constant. Le voltampérogramme résultant correspond en fait à la différence des courants anodiques et cathodiques échantillonnés ( $\Delta I = I_1 - I_2$ ), éliminant ainsi le courant capacitif. La hauteur de pic est proportionnelle à la concentration de l'espèce électro active, et le potentiel de pic correspond au potentiel de demi-vague observé en voltamétrie normale. Le pas de potentiel  $\Delta E_p$  la période de pas  $1/f$  et l'amplitude de l'impulsion  $\Delta E$  sont trois paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est à dire le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode



**Figure II.9 :** Voltampérogramme résultant d'une impulsion «ondes carrées ».  $I_1$ ,  $I_2$  et  $\Delta I$ , pour un couple Oxydant-réducteur.

**II.6.1.2. La voltammétrie a signaux carres possède de nombreux avantages**

- Augmenter le rapport courant faradique/courant capacitif, et ainsi la sensibilité. En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique (le courant capacitif relatif à la double couche électrochimique décroît d'une manière exponentielle avec le temps).
- Abaisser la limite de détection et obtenir une meilleure précision et ainsi améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport courant faradique/courant capacitif mais également par la réduction du temps de mesure.

**II.6.1.3. Application**

L'application de SWV a été très répandue dans la dernière décennie, surtout en raison, de sa grande sensibilité aux réactions confinées à la surface des électrodes. La voltammétrie à onde carrée a été appliquée dans de nombreuses mesures électrochimiques et électroanalytiques. En dehors de l'investigation de la cinétique de transfert de charge des ions de zinc dissous et des espèces organiques adsorbées, les mécanismes des réactions d'oxydo-réduction de titane, de fer et les complexes métalliques adsorbés ont été analysés [71].

**Conclusion**

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

**CHAPITRE III**  
**PARTIE EXPERIMENTALES**

---

**III.1 ELABORATION DE LA MEMBRANE SPECIFIQUE**

Pour sensibiliser un capteur à des espèces ioniques, on dépose une membrane sensible sur la surface isolante de ce dernier, cette méthode de fonctionnalisation des capteurs est la plus simple à mettre en œuvre et la plus exploitée. La membrane est donc un mélange de polymère, de plastifiant et de molécule de reconnaissance (ionophore). Le polymère assure la rigidité de la membrane et permet d'obtenir des films minces et solides alors que le plastifiant, solvant organique, confère à la membrane sa malléabilité et ses propriétés mécaniques. L'ionophore rend la membrane sélective à un ion donné. Les ionophores sont des molécules cages, souvent cycliques, de masse moléculaire moyenne qui forme des complexes solubles avec des cations polaires

**III.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL****III.2.1 MATERIEL ET PRODUIT CHIMIQUE****a. Matérielle**

- Un PH mètre a été utilisée pour mesurer le PH.
- Un agitateur magnétique.



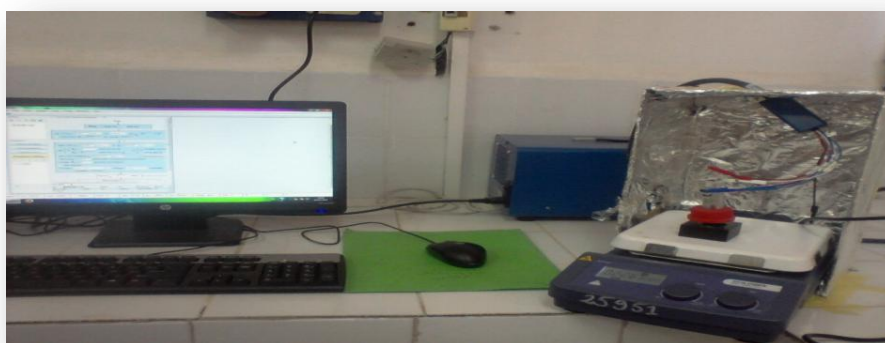
**Figure III.1.** Un agitateur magnétique

- Une balance analytique.



**Figure III.2.** Balance analytique

- Un appareille d'EC-Lab connecté à un ordinateur



**Figure .III.3.**Dispositif de mesure électrochimique.

- Potentiostat/galvanostat piloté par un logiciel de travail EC-lab.

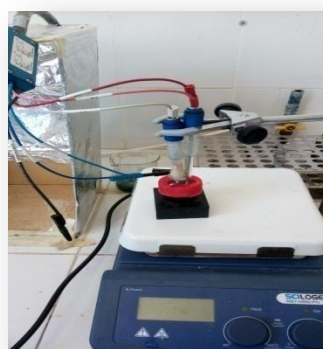


**Figure III.4.** potentiostat/galvanostat (PG) utilisé pour l'analyse électrochimique.

Les deux dernier sont utilisée pour déterminée les ion de fer.

### III.2.2. Un cellule électrochimique

Pour la plus part des expérience électrochimique : l'impédance électrochimique, la voltamétrie cyclique et la voltamétrie à onde linéaire et la chronoamérométrie sont réalisées dans une cellule électrochimique en verre, de volume 50 ml, à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et un contre-électrode. La géométrie de cette cellule permet une disposition bien déterminée de ces trois électrodes. Dans ce travail les expériences d'électrochimie ont été menées avec l'utilisation de le montage illustré ci-dessus est composé d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes :



**Figure .III.5.** Un cellule électrochimique

- a. L'électrode de référence:** est une électrode au calomel saturée KCl. Son potentiel est fixé, d'où toute modification dans la cellule est due à l'électrode de travail. Elle est placée à coté de cette électrode afin de limiter les erreurs dues à la chute ohmique.
- b. La contre électrode ou électrode auxiliaire:** est un fil de platine de 1mm de diamètre, permettant au courant de traverser la cellule.



**Figure .III.6.** Électrode auxiliaire

- a. **L'électrode de travail:** sur la laquelle on dépose notre membrane, c'est du platine d'une partie sensible de diamètre de 8 mm, longueur de 120 mm.



**Figure.III.7.** L'électrode de travail ( de platine )

(a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab).

(b) photographie de l'appareil..

### III.2.3. Les conditions expérimentales

#### Réactifs

Le tableau (III.1) regroupe tous les produits utilisés au cours de cette étude en fonction de leur utilisation.

**Tableau (III.1) :** Récapitulatif de tous les réactifs nécessaires à cette étude

<b>Ionophores</b>	<b>1.3-bis(P-chlorophenyl) -5- butyl-1.3.5-triazacyclohexane.</b>
<b>Solvants</b>	<b>Tetrahydrofuranne (THF)</b>
<b>Polymère</b>	<b>Polyvinyle chlorure (PVC)</b>
<b>Plastifiant</b>	<b>Di-n-octyl phthalate</b>

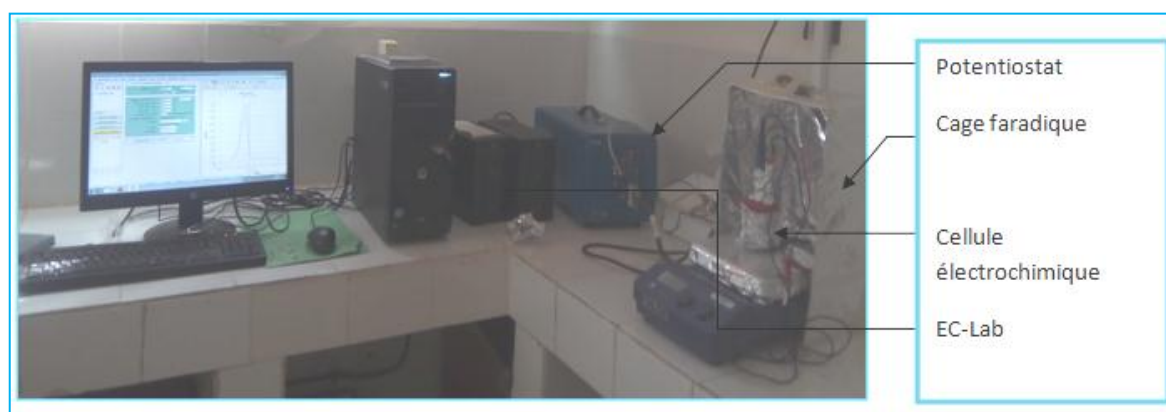
**III.3. Propriétés électrochimiques d'électrodes de travail****III.3.1. Nettoyage de l'électrode de Platine**

Il est nécessaire que l'électrode soit nettoyée avant toute analyse. En effet les électrodes de platine 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 platine 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 1 minute dans la solution. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau .

**2. Un potentiostat – galvanostat**

Un potentiostat Galvanostat SP-300 qui permet de polariser l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Ce potentiostat est conçu de manière à surimposer à une modulation sinusoïdale de faible amplitude.

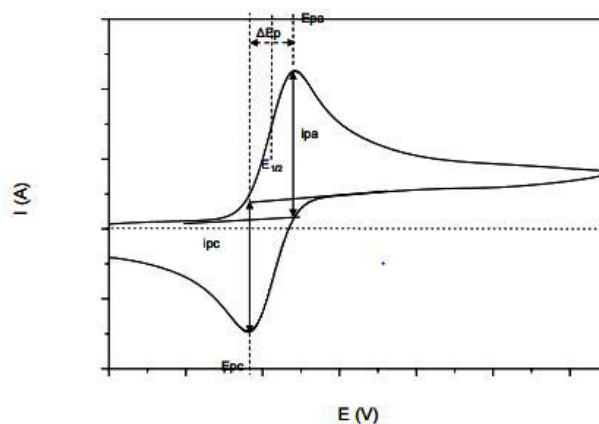
**1. Un micro-ordinateur.**

**Figure.III.8.** Montage expérimentale.

**La cage faradique**

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

### III.3.2 Nettoyage voltamétrie cyclique



**Figure.III.9** Voltamétrie cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution

La **Figure.III.9** présente le voltamogramme obtenu sur l'électrode de platine après le nettoyage par voie électrochimique.

### III.4 Etude de l'effet des ionophores

Cette chapitre s'articule autour de 2 parties dans lesquelles les résultats sont d'abord présentés puis discutés. La première partie présente l'étude des conditions de fonctionnement pour le développement d'un capteur basé sur l'ionophore numéro 1-1,2-diaminoethane (ethylenediamine)-pour la détection des ions de Fer, Cadmium et Mercure avec une membrane polymérique en mélangeant respectivement les proportions de 2% de 1,2-diaminoethane (ethylenediamine)- (ionophore), 2% d'additive : tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB) ,29% chlorure de polyvinyle(PVC), 67% Dioctyle phthalate (DOP) ensuite le mélange est dilué dans 5ml de THF, un volume de 5 $\mu$ l est déposé sur l'électrode de travail en platine, laisser sécher pendant 2h puis l'immerger dans une solution de nitrate de Fer, Cadmium et Mercure 0.1 M pendant 1/2 h.

La deuxième partie présente l'étude des conditions de fonctionnement pour le développement d'un capteur basé sur l'ionophore numéro 2- Ortho-phenanthroline -pour la détection des ions de Fer, Cadmium et Mercure avec la même membrane et les mêmes conditions.

**III.5. Voltampérométrie**

La voltampérométrie (voltammétrie) est une technique électrochimique qui permet de détecter quantitativement un grand nombre d'analytes en mesurant le courant en fonction de potentiel entre deux électrodes spécifiques d'une cellule électrochimique à trois électrodes, la forme de potentiel appliqué permet de qualifier le type de voltampérométrie (cyclique, linéaire, à ondes carrées etc...)

**III.5.1. La voltamétrie à onde carrée (SWV: square wave voltammetry)**

La voltamétrie à onde carrée (SWV: square wave voltammetry) a été utilisée pour la détermination de la sensibilité de la surface modifiée vis-à-vis des ions métalliques. Cette technique est plus sensible et plus sélective [72-73]

**III.5.2. La voltamétrie cyclique**

La voltamétrie cyclique est l'une des techniques les plus utilisées vu qu'elle permet de donner des informations sur les réactions électrochimiques se produisant à l'interface solide/liquide [73].

**III.6.1. Composition de membrane**

La membrane est constituée de :

**III.6.1.1. Polymère : le polyvinyle de chlorure (PVC) :**

Le pvc est la matrice la plus communément utilisée ; cependant il faut reconnaître sa faible adhérence à la surface [74]; elles perdent le plastificateur avec le temps et leur utilisation ne se justifie que pour un usage unique il a une faible durée de vie. Néanmoins, il existe plusieurs méthodes pour améliorer son adhésion : traitement chimique de la surface, attachement mécanique de la couche.

d'une couche hydrogel. Il est aussi possible d'utiliser d'autres matériaux alternatifs (polysiloxane, polyHEMA/ siloprene, polyurthane/acrylate, polymide,...) en effet l'utilisation des polymères dans le domaine des capteurs et électrodes modifiée est d'un intérêt réel [75-76], ils offrent beaucoup d'avantage pour la technologie des capteurs chimiques.

**III.6.1.2. Tétrahydrofuranne (THF ou oxolane) [6]**

Le tétrahydrofuranne ou 1,4-époxybutane ou oxolane ou oxacyclopentane ou encore oxyde de tétraméthylène, appelé souvent plus simplement THF, est un composé organique hétérocyclique. C'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne. Il a une température d'ébullition plus grande que la plupart des éthers ( $T=66$  deg). Il narcotique et toxique (VME  $150 \text{ mg.m}^{-3}$ ). On peut l'obtenir par déshydratation du butan-1,4-diol. Il est difficile de la conserver sec car il est relativement miscible à l'eau.

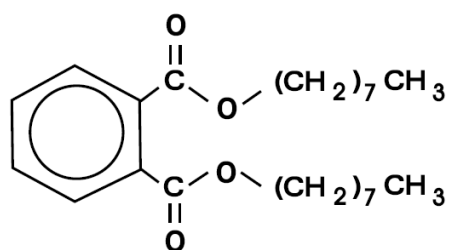
**a. Utilisation**

Le tétrahydrofuranne est utilisé, entre autres, comme solvant ou comme monomère. En tant que monomère, il peut lui-même polymériser et former le polyéther

Polytétraméthylène glycol

**III.6.1.3. L'additif TPA TPB (Tetrahydrophorane tetrahydro phenyl).****III.6.1.4. Plastifiant Dioctyle phthalate (DOP)**

Le phtalate de dioctyle (appelé phtalate de di-n-octyle dans la Liste de substances d'intérêt prioritaire) est un ester de l'acide phtalique qui porte le numéro 117-84-0 du CAS sa formule moléculaire est  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$  et son poids moléculaire de 390,6. Il est aussi connu par l'abréviation DnOP (d'après l'appellation anglaise n La structure du phtalate de dioctyle est repérée entée à la figure qui suit. Le phtalate de dioctyle est un liquide transparent, visqueux, liquide à la température ambiante, pour lequel on signale une tension de vapeur de 0,02 Pa à 25 C et une constante de Henry de 1,7 Pam /mol [77]. La détermination de la solubilité dans l'eau des esters de l'acide phtalique est compliquée, car ces composés forment facilement des dispersions colloïdales dans l'eau [78]. Et parce qu'elles sont sujettes au phénomène de «pliage moléculaire» [79]. Les solubilités dans l'eau signalées variaient de 20 [80] à 3 000 g/L [81].



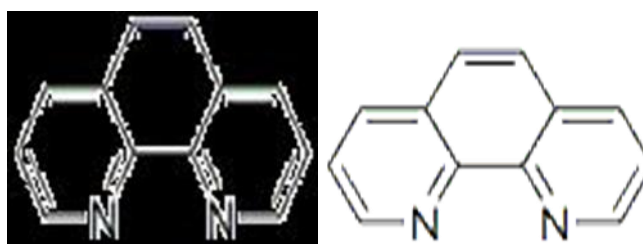
**Figure II.10.** Formule du DOP

Il est obtenu par estérification de l'anhydride phtalique sur un excès d'alcool (2- éthyle hexanol). Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux transparent légèrement odorant. Il se caractérise par une solubilité très faible et par une volatilité peu élevée (migration lente du produit hors des produits qui le contiennent). Sa pression de vapeur croît toutefois avec la température, accélérant sa migration [82].

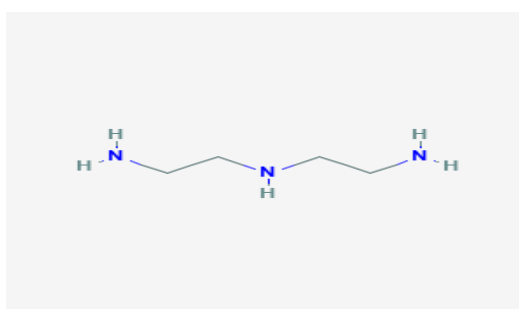
**Types de complexes** La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique(trinucléaire), polymétallique(polynucléaire).

**III.6.1.5. Les différents types de ligands :** Les ligands sont classés selon leur structure, et le nombre d'atomes donneurs (leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal).

Ligands bidentés :



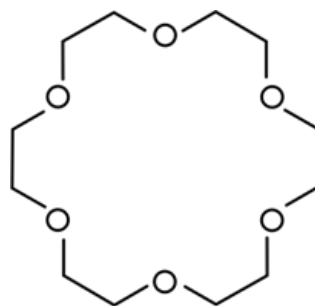
**Figure III.11.**o-Phenanthroline



**Figure III.12.**1,2-diaminoethan(ethylenediamine)

Ligands polydentés comme Acide ethylenediamine tetraacetique **EDTA**

Ligands macrocycliques comme 18-couronne-6



**Figure III.13** 18-couronne-6

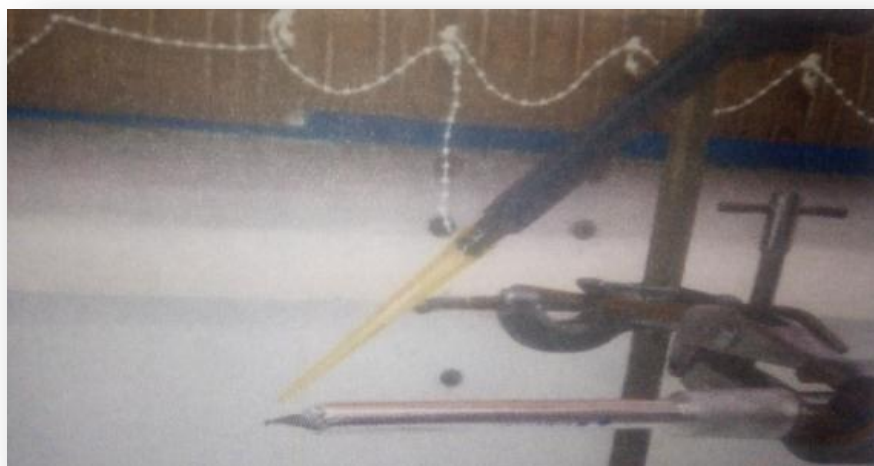
### III.7 Préparation de la membrane

La détection des cations, anions est habituellement basée sur des membranes organiques . Ces membranes ionosensibles sont généralement préparés à partir d'un mélange de polymère de haute masse moléculaire ; d'un plastifiant / photo initiateur ; d'un ionophore et d'un sel lipophile dissous dans un solvant organique.

#### III.7.1 Dépôt de membrane

Ce mélange a été déposé sur l'électrode de platine 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'un 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 aléatoires ( variation d'épaisseur et de dimension).



**Figure III.14.** La déposition de la membrane par la méthode de drop coating.

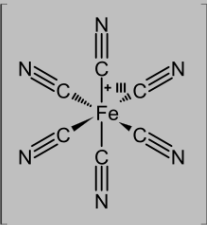
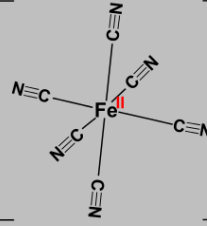
On laisse le capteur ( électrode + membrane ) à température ambiante pour permettre au solvant de s'évaporer.

**III.8 Préparation de solution électrolyte.**

**III.8.1 Préparation de la solution tampon**

Les sels	Produits utilisation	Structure	La quantité	Volume
Sel	Nitrate de sodium ( Na NO <sub>3</sub> )	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{Na} - \text{O} - \text{N} \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  $	1.7 mg	200 ml
Sel	KCl	K----- Cl	Quelque goutte pour ajuster le PH = 2	

**III.8.2 Préparation de solution Ferreux**

Les sels	Produits utilisation	Structure	La quantité	Volume
Sel ( rouge )	$K_3 Fe( CN)_6$		0.0196 g	60 ml
Sel ( jaune)	$K_4 Fe( CN)_6$		0.0252 g	
Un acide	KCl	$K-----Cl$	0.4472 g	



**Figure III.15.** solution Ferreux

**III.8.3 Préparation des échantillons**

La solution de mère du chlorure de fer (  $Fe Cl_3$  ) a été préparée à une concentration de  $10^{-1}$  mol/l.

Les solutions filles ont été diluée dans des solutions tompon à partir de la solution mère ( $10^{-1}$  mol/l) jusqu'à une concentration de  $10^{-14}$



Figure III.16. Préparation des échantillons

### III.9 Caractérisation par les différents méthodes d'analyse

#### III.9.1 Caractérisation avec le dépôt de membrane (01)

##### III.9.1.1 Caractérisation par la voltamètre à onde carrée

##### A. Le fer.

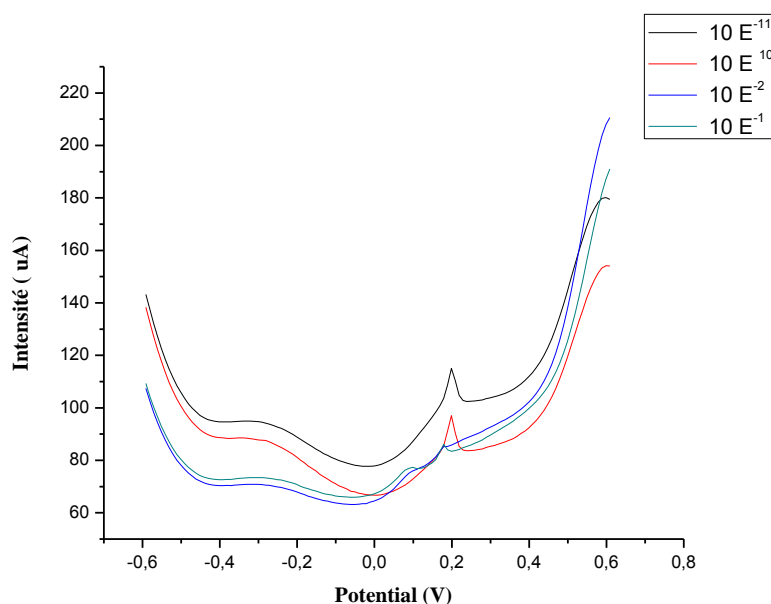


Figure III.17. Voltamogramme du S.W.V du Fer ( $10^{-11}$  mol/l à  $10^{-1}$  mol/l), dans un tampon 0.1M  $\text{NaNO}_3$  et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (01)

III.9.1.2 Caractéristique de ce capteur

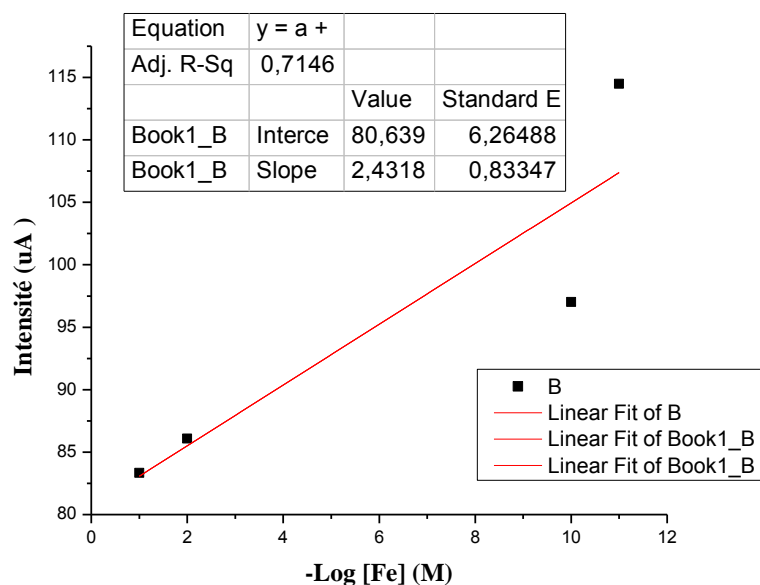


Figure III.18. Les caractéristiques d’électrode de platine modifié par une membrane (01) obtenue par SWV (Fer).

B. Cadmium

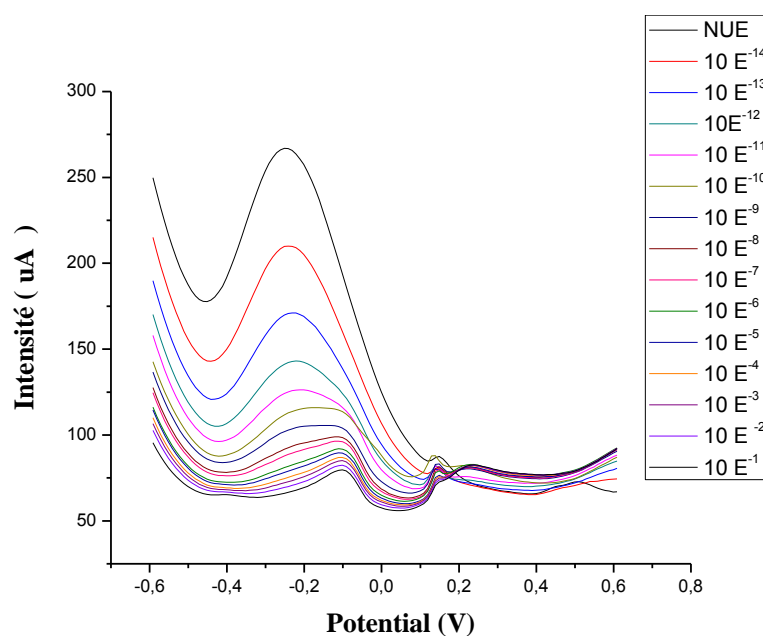
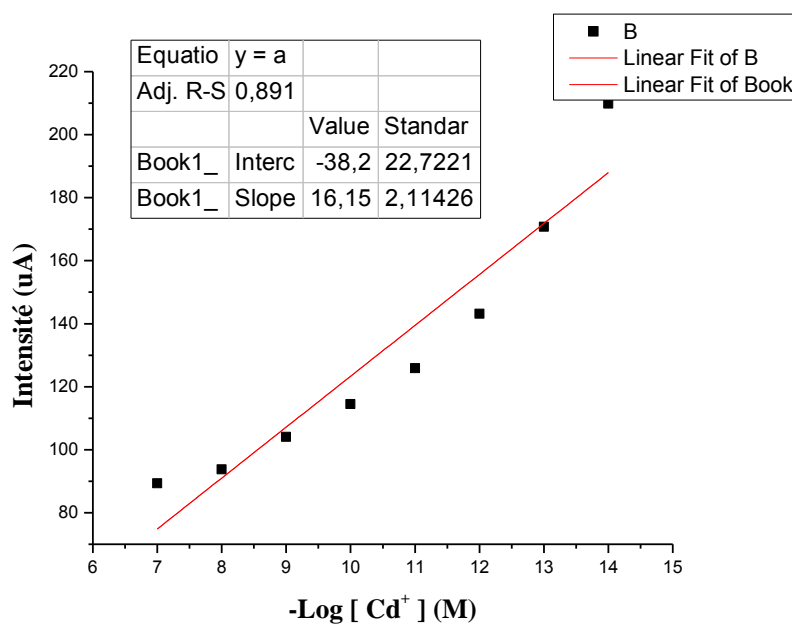
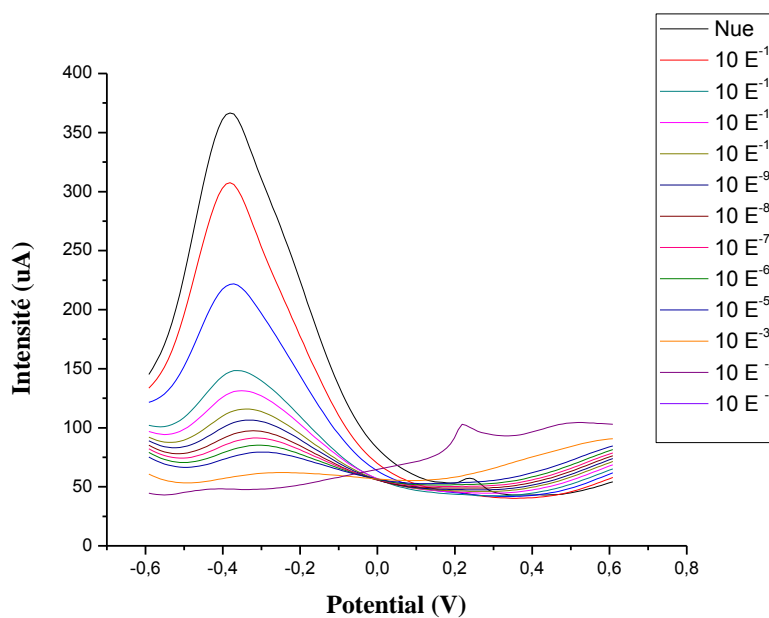


Figure III.19. Voltamogramme du S.W.V du Cadmium (Nue à  $10^{-14}$  mol/l), dans un tampon 0.1M  $\text{NaNO}_3$  et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (01)



**Figure III.20.** Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par une membrane (01) (Cadmium) obtenue par SWV ( courbe de calibration ).

C. Mercure



**Figure III.21.** Voltamogramme du S.W.V du Mercure (Nue à  $10^{-1}$  mol/l soif  $10^{-13}$  et  $10^{-4}$ ), dans un tampon 0.1M  $\text{NaNO}_3$  et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (01)

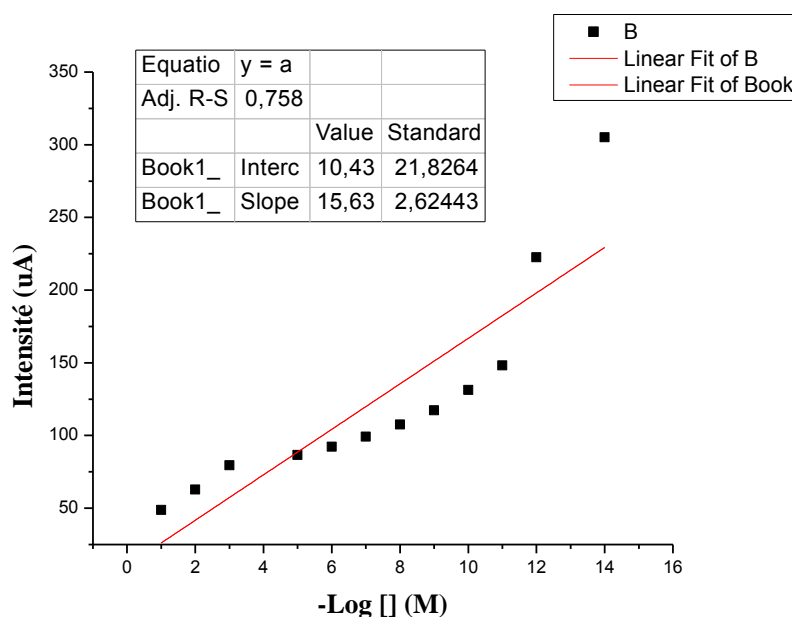


Figure III.22. Les caractéristiques d’électrode de platine modifié par une membrane (01) (Mercure) obtenue par SWV ( courbe de calibration ).

III.9.2 Caractérisation avec le dépôt de membrane (02)

III.9.2.1 Caractérisation par la voltamètre à onde carrée

A. Le fer.

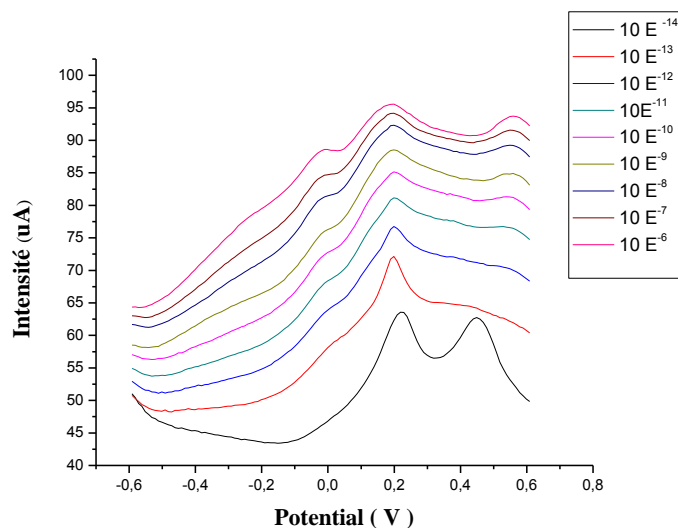


Figure III.23. Voltammogramme du S.W.V du Fer (  $10^{-7}$  mol/l à  $10^{-14}$  mol/l et Nue),dans un tampon 0.1M  $\text{NaNO}_3$  et 0.1 M  $\text{HCl}$  à  $\text{pH}=2$ ) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (02)

III.9.2.2 Caractéristique de ce capteur (membrane 02)

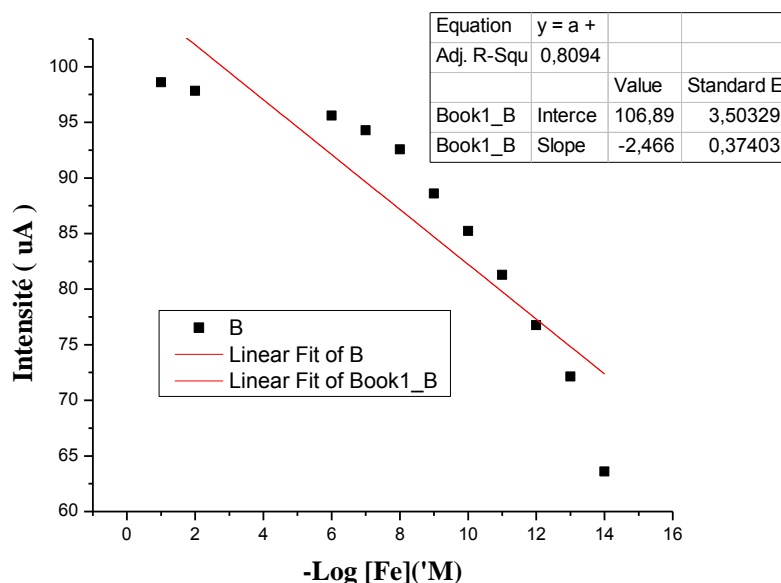


Figure III.24. Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par une membrane (02) (Fer) obtenue par SWV ( courbe de calibration ).

B. Cadmium

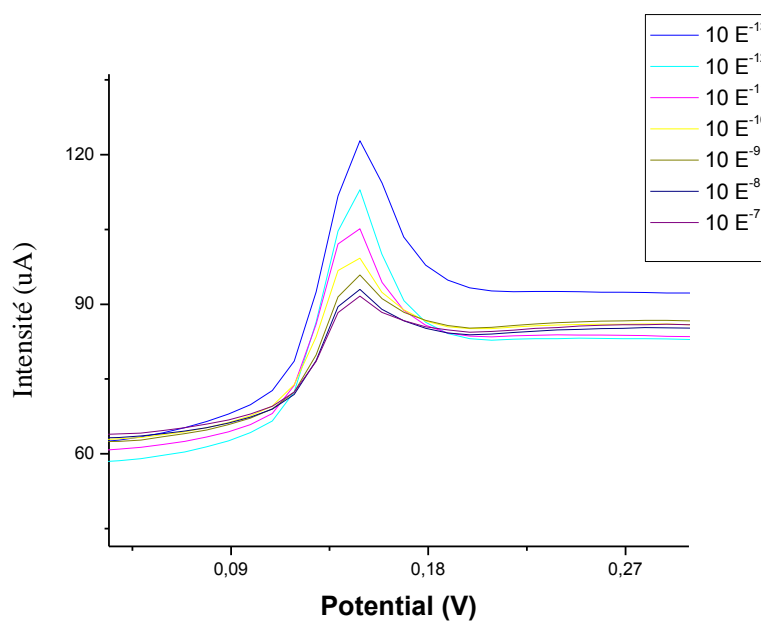


Figure III.25. Voltammogramme du S.W.V du Cadimium (  $10^{-13}$  mol/l à  $10^{-7}$  mol/l),dans un tampon 0.1M  $\text{NaNO}_3$  et 0.1 M HCl à pH=2) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (02)

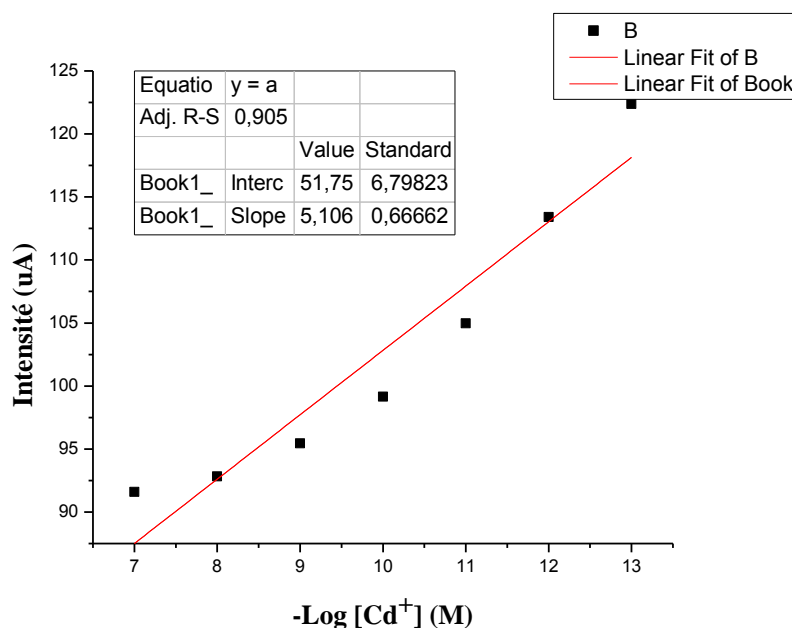


Figure III.26. Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par une membrane (02) (Cadmium) obtenue par SWV ( courbe de calibration ).

C. Mercure

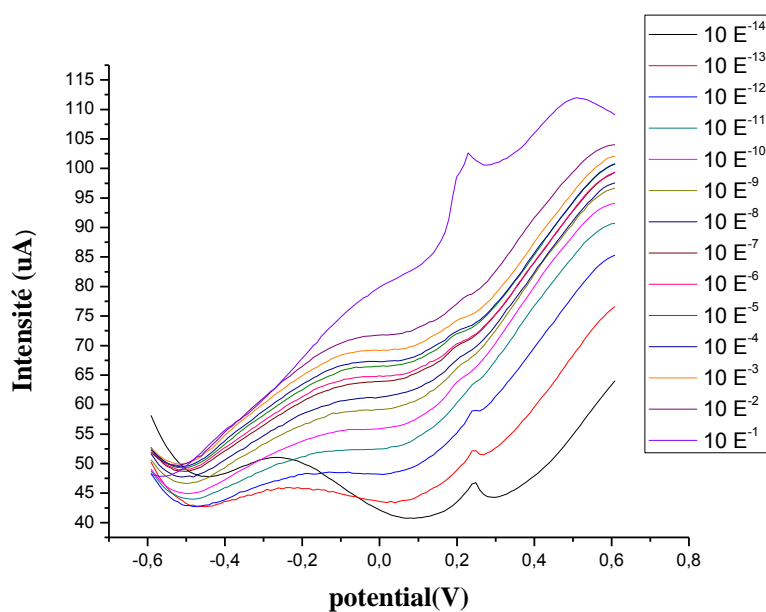


Figure III.27. Voltamogramme du S.W.V du Mercure (  $10^{-14}$  mol/l à  $10^{-1}$  mol/l), dans un tampon 0.1M  $\text{NaNO}_3$  et 0.1 M  $\text{HCl}$  à  $\text{pH}=2$ ) avec une vitesse de balayage 0.1 V/s sur un électrode de platine modifié par une membrane (02)

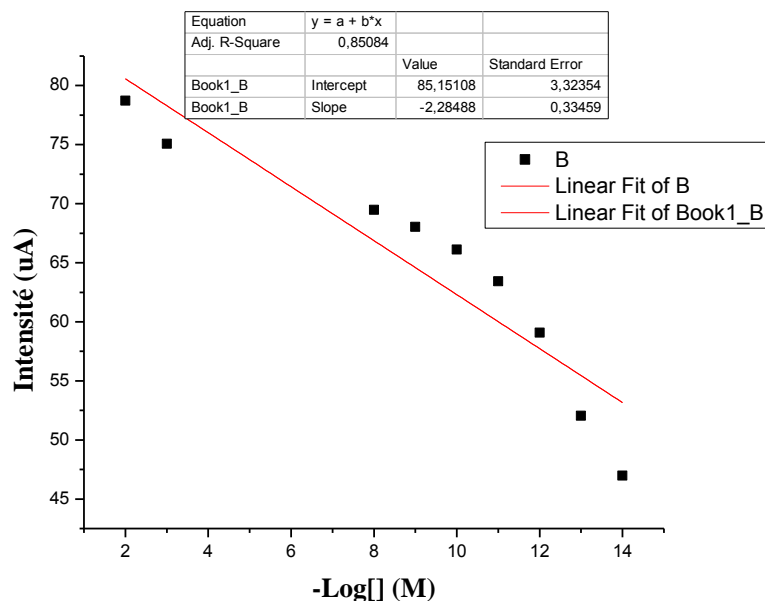


Figure III.28. Les caractéristiques d’électrode de platine modifié par une membrane (02) (Mercure) obtenue par SWV ( courbe de calibration ).

III.10 Interprétation des résultats et le rôle des ionophores

III.10.1 Pour la première membrane

Les voltammogrammes a onde carrée ont été enregistrés entre -0,6 et 0,6 V. La concentration a été obtenue en faisant tomber l’électrode modifiée dans 5 ml de cellules contenant des ions Fe, Hg, Cd ont différentes concentrations sous agitation pendant 5 minutes. Les courbes de calibration figurent (III.17.19, 21) du capteur pour les ions de fer, de cadmium, mercure, ont été obtenues à partir des réponses voltampérométriques. Nous montrons que la réponse du capteur pour cadmium est meilleure que celle de Fer et mercure pour la première membrane avec 1 ionophore 1,2-diaminoethane (ethylenediamine).

Ce résultat indique que le capteur électrochimique a plus de sélectivité vis-à-vis des ions Cademium.

Notre capteur montre une meilleure LOD d'environ  $1,0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$  avec une gamme linéaire de  $1,0 \times 10^{-9}$  à  $1,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$  vers cademium

L'équation de régression linéaire associée était:

$$I_p = 16,15 C \text{ Cd(III)} + 2,11 \dots \dots \dots \text{Eq(III. 1)}$$

Et le coefficient de corrélation était  $R^2 = 0,89$ . La limite de détection de cette électrode était de  $10^{-13}$  moles  $\text{L}^{-1}$ .

**III.10.2 Pour la deuxième membrane**

Les voltammogrammes à onde carrée ont été enregistrés entre -0,6 et 0,6 V. La concentration a été obtenue en faisant tomber l'électrode modifiée dans 5 ml de cellules contenant des ions Fe, Hg, Cd ont différentes concentrations sous agitation pendant 5 minutes. Les courbes de calibration figurent (III.23.25, 27) du capteur pour les ions de fer, de cadmium, mercure, ont été obtenues à partir des réponses voltampérométriques. Nous montrons que la réponse du capteur pour cadmium est meilleure que celle de Fer et mercure pour la deuxième membrane avec l'ionophore Ortho-phenanthroline

Ce résultat indique que le capteur électrochimique a plus de sélectivité vis-à-vis des ions Cadmium.

Notre capteur montre une meilleure LOD d'environ  $1,0 \times 10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> avec une gamme linéaire de  $1,0 \times 10^{-9}$  à  $1,0 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup> vers cadmium

L'équation de régression linéaire associée était:

$$I_p = 5,106 C \text{ Cd(III)} + 0,66 \dots \dots \dots \text{ Eq(III. 2)}$$

Et le coefficient de corrélation était  $R^2 = 0,90$ . La limite de détection de cette électrode était de  $10^{-12}$  moles L<sup>-1</sup>.

### **Conclusion**

En conclusion, la technique abordées dans cette thèse pour le développement des capteurs devront permettre des gains de temps et de réactifs, donc de diminuer les coûts dans de nombreux travaux de laboratoires (diagnostic, études d'affinité,...) et de trouver des applications dans le domaine de l'environnement. Les résultats obtenus sont encourageants car on a réussi d'élaborer des capteurs très sensibles et stables.

Les membranes sensibles sont utilisées en tant qu'élément permettant la reconnaissance chimique spécifique à un ion ciblé. Elles sont basées sur une matrice en polymère, qui joue le rôle de support et, dans certains cas, d'un plastifiant, qui est un solvant organique servant à assurer une certaine mobilité aux espèces contenues dans celle-ci. Cette reconnaissance chimique d'un ion présent dans l'analyte, noté Iz, repose sur un mécanisme de complexation entre un récepteur et un ion. Cette fonction est assurée par les ionophores qui ont la particularité d'être sélectifs vis-à-vis d'une espèce ionique précise. Ces ionophores sont mobiles, chargés ou neutres, lipophiles, organiques ou inorganiques. Ils interagissent avec l'ion ciblé, par des interactions électrostatiques, des forces de Van Der Waals, ou des liaisons hydrogènes. Ces membranes sont composées de substances organiques chargées électriquement, appelées additifs ioniques lipophiles.

L'usage de plastifiant, nécessaire à la formulation de membranes PVC afin d'abaisser la température de transition vitreuse du polymère, confère à la matrice des propriétés physicochimiques qui garantissent des performances de détection. Néanmoins, les problèmes qui en découlent ne nous permettent pas d'envisager une intégration de ce type de membranes par jet d'encre. C'est pourquoi nous avons évalué les performances d'une autre famille de matrices polymères qui ne nécessite pas l'utilisation d'un plastifiant: les polysiloxanes [29]. Ces polymères ont la particularité de posséder une température de transition vitreuse plus faible que celle du PVC, et présentent des caractéristiques similaires à température ambiante. Simultanément, nous avons optimisé la formulation de ces prochaines membranes par des ionophores plus performants dans le but d'améliorer la sensibilité.

Notre capteur montre une meilleure LOD pour la première membrane d'environ  $1,0 \times 10^{-13}$  mol L<sup>-1</sup> avec une gamme linéaire de  $1,0 \times 10^{-9}$  à  $1,0 \times 10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> vers cadmium

L'équation de régression linéaire associée était:

$$I_p = 16,15 C \text{ Cd(III)} + 2,11 \dots \dots \dots \text{Eq(III. 1)}$$

Et le coefficient de corrélation était  $R^2 = 0,89$ . La limite de détection de cette électrode était de  $10^{-13}$  moles L<sup>-1</sup>.

Notre capteur montre une meilleure LOD la deuxième membrane d'environ  $1,0 \times 10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> avec une gamme linéaire de  $1,0 \times 10^{-9}$  à  $1,0 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup> vers cadmium

L'équation de régression linéaire associée était:

$$I_p = 5,106 C \text{ Cd(III)} + 0,66 \dots \dots \dots \text{Eq(III. 2)}$$

Et le coefficient de corrélation était  $R^2 = 0,90$ . La limite de détection de cette électrode était de  $10^{-12}$  moles  $L^{-1}$ .

Et finalement, on peut dire que malgré un important marché potentiel des capteurs électrochimiques, aussi bien dans l'environnement, surveillance des rejets industriels ou domestiques, très peu de réalisations commerciales ont vu le jour en dépit d'un nombre important de travaux de recherche effectués par le monde. La faible stabilité, la courte durée de vie et la sélectivité sont les obstacles majeurs au développement industriel des capteurs électrochimiques.

- [1]: GHALI SOUAD , ÉTUDE DE LA CARBONISATION D'UN PRÉCURSEUR VÉGÉTAL, LES NOYAUX D'OLIVES. UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES EAUX., 2008. P.9.
- [2]: Recherches google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement. <http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf>. 14 décembre 2007.
- [3]: J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIÉ. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.
- [4]: C. TIFFREAU, Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université Louis pasteur, Strasbourg, Juin 1996.
- [5]: Centre SPIN, méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Axe " Génie des Procédés", Ecole des Mines de Saint-Étienne. 1997.
- [6]: Matías Miguel Salvarredy Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydro chimique. Le 29 avril 2008.p.9.
- [7]: R. MOREL. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).
- [8]: Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., Wang, N., Crane, J.L., Field, L.J., Haverland, P.S., Kemble, N.E., Lindskoog, R.A., Severn, C. et Smorong, D.E.,. Prediction of sediment toxicity using consensusbased freshwater sediment quality guidelines, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Chicago (2000).
- [9]: Alloway, B.J. Ayres, D.C.,. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 (1997)..
- [10]: Schmitt,H .W., Sticher H, . Heavy metal compounds in the soils and: Metals and their compounds in the environment. Merian,E(ed.),VCH Verlags gesells chmafbt H V/einheim, New York, Basel Cambridge 3, 325-331 (1991).
- [11]: Sposito G, The chemical of rmso f trace metals in soils. and: Applied e nvironmental geochemistry Thornton.I., (ed.), Academic Press London,1, 23-170 (1983).
- [12]: Petrilli, F.L., de Flora, S. Toxicity and mutagenicity of hexavalent chromium Salmonelltay phimurium A. ppl.Environ M.icrobiol3. 3,8 05-809 (1977).
- [13]: Gadd,G .M.,G riffiths,A .J. Microorganisms and heavy metal toxicity.Microb. Ecol.4 , 303-309 (1978).
- [14]: Babich,H ., Stotzki,G . Effects of cadmium on funga indo n interactions between fungi and bacterian soil influence of clay minerals and pH. Appl. Env. Microbiol3. 1059-1063 (1977).

- [15] : Krenkel, P. A. Mercury: Environmental considerations part I LCRCC rit. Rev. Environ. Control 4 , 251-264 (1974).
- [16] : Lindquist J.A.–Medium and procedure for the direct, Selective Isolation of *Edwardsiella tarda* from Environmental Water. Am Soc Microbiol, C-303,302 (1991).
- [17] : HSDB - Mercury chloriride. Hazardous substances Data Bank. National Library of medicine (1998).
- [18] : ATSDR - Toxicological Profiles for mercury. Agency for toxic Substances and disease Registry, Atlanta, GA/ U.S Department of Health and Human Services, Public Health Services (1999).
- [19] : Lide D.R.- Handbook of chemistry and physics. New York, CRC Press, 78th (1997-1998).
- [20] : Kirk-Othmer– Matches to N-Nitrosamines. Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and sons. 3rd Ed, vol 15, 788 (1981).
- [21] : Ullmann– Nickel. Ullkawasakin's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH. 5th Ed, p 159 (1990).
- [22] : Hepler L and Olofsson G. Mercury : thermodynamic proprieties, chemical equilibria and standard potential, chem Rev.75, 5, 585-602 (1975) .
- [23] : Schroeder W., Yarwood G. and Niki H. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere, Results from a literature survey. Water Air Soil Pollut, 53, 653-666 (1991).
- [24] : US EPA– Mercury Study Report to Congress vol III: Fate and Transport of Mercury in the Environment, Office of Air Quality Planning and Standards et Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency, (1997).
- [25] : US EPA– soil Screening Guidance: Technical Background Document, Office of Solid Water and
- [26] : Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environment, trace elements in the environment. New york, springer varlag pp 106-155 (1986).
- [27] : recherche Google : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Fer>
- [28] : <https://www.canada.ca/content/dam/canada/health-canada/migration/healthy-canadians/publications/healthy-living-vie-saine/water-iron-fer-eau/alt/water-iron-fer-eau-fra.pdf>
- [29] :recherche.Google : <https://www.canada.ca/content/dam/canada/...fer.../water-iron-fer-eau-fra>

- [30] : recherche Google : [https://www.mnhn.fr/fr/recherche.../origine-fer-terrestre-plus-que-jamais -mysterieuse](https://www.mnhn.fr/fr/recherche.../origine-fer-terrestre-plus-que-jamais-mysterieuse)
- [31] : recherche Google : <https://www.cancer-environnement.fr/554-Fer-et-oxydes-de-fer>
- [32] : S. Tilak, N. B. Abu-Ghazaleh et W. B. Heinzelman, « A taxonomy of wireless micro-sensor network models », ACM SIGMOBILE Mobile Computing and Communications Review, vol. 6,no. 2, pp. 28-36, April 2002.
- [33] : Hamdi Amor, Etude de capteur chimique sélectif pour la détection de phosphate, 2015.p.3.
- [34] : M<sup>elle</sup> Tiales Wahiba, Elaboration d'un capteur chimique pour la détection du zinc dans l'eau, 2015. P.4.
- [35] : Frider Schller, Florian Schubert ; Biosensors, NY, 1992.
- [36] : 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.
- [37] : Georges Hasch, Les capteurs en instrumentation industrielle.
- [38] : Robai Selma, Elaboration d'un capteur chimique à base de carbone pour la détection du cadmium ( $Cd^{+2}$ ), 2015.p.3.
- [39] : Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelt, Paul Clechet « Capteurs chimiques et biochimiques », Techniques de l'ingénieur, Doc. R 420, pp 1-19.
- [40] : Ludivine FADEL, "Contribution à l'utilisation de micro capteurs chimiques à bas de micro poutres résonantes pour la détection d'espèces chimiques en milieu gazeux", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° d'ordre 2901, (2004)
- [41] : G. Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Edition: 4, Dunod, 1993.
- [42] : N. Comtat, A. Bergel, Biocapteur: rêve ou réalité industrielle, Biofutur, 171, 1997, 33-36.
- [43-44] : Boutamine Meriem, ETUDE ET CARACTERISATION D'UN CAPTEUR CHIMIQUE A BASE DE COUCHES MINCES, 2014.p 13.
- [45] : A. Hulanicki, F. Ingman, Chemical Sensors Definitions and Classification, Pure and Applied Chemical, 63, 1991, 1247-1250.

- [46] : F. Ménéil, Microcapteurs de gaz, Lavoisier, Paris, 2008.
- [47] : J. Zhao, W. Zhu et F. He, Rapidly determining *E. coli* and *P. aeruginosa* by eight channels bulk acoustic wave impedance Physical biosensor, *Sensors and Actuators B*, 107, 2005, 271–2767.
- [48] : A. L. Ghindilis, T. G. Morzunova, A. V. Barminet, I. N. Kurochkin, Potentiometric biosensors for cholinesterase inhibitor analysis based on mediatorless bioelectro catalysis, *Biosensors and Bioelectronics*, 11, 1996, 873–880.
- [49] : B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, A. Antoniouet, B. Fahys, Urea potentiometric biosensor based on modified electrodes Withurease immobilized on polyethylenimine films, *Biosensors and Bioelectronics*, 19, 2004, 1641–1647.
- [50] : OMS (2010). WHO guidelines for indoor air quality: Selected pollutants. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 454 (disponible sur [www.euro.who.int](http://www.euro.who.int) le 07/11/2011).
- [51] : A. P. Soldatkin, J. Montoriol, W. Sant, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, Creatinine sensitive biosensor based on ISFETs and creatinine deiminase immobilised in BSA membrane, *Talanta*, 58, 2002, 351–357.
- [52] : C.-L. Wu, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, S.-K. Hsiung, Study on SnO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Si ISFET with a metal light shield, *Materials Chemistry and Physics*, 63, 2000, 153–156.
- [53] : Boughrout Ali, Elaboration d'un capteur pour la détection des composés organiques volatils à base d'un microbalance à quartz, thèse doctorat université Constantine 2013.
- [54] : Noll, K. E., Gouranis, V., Hou, W., "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA (1992).
- [55] : D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).
- [56] : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Voltamp%C3%A9rom%C3%A9trie\\_cyclique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Voltamp%C3%A9rom%C3%A9trie_cyclique)
- [57] : Djebbar Samira, Elaboration d'un capteur électrochimique de graphite pour la détection du Zinc (Zn<sup>2+</sup>), p 23. 2016.
- [58] : <https://www.jove.com/science-education/5502/voltamtrie-cyclique-cv?language=French>
- [59] : F.bentabamémoire etude de la compléxcation de la électrocommandée des cations métalliques par quelques compose dithioliques université Kasdi merabah ouargla le 6/2014.
- [60] : Joseph WANG, analytical electrochemistry, Second Edition. Wiley-VCH ;2000
- [61] : MOKHBI .Y.-CHAUCHE. K,2005/2006;synthèse etétude électrochimie dequelque dérivé ferrocénique; mémoire de fin d'étude d'ingénieur; génie des procédés,(université kasdi merbah Ouargla).

- [62]: J. C. Helfrick, et L. A. Bottomley, J. Anal. Chem. 81 (2009) 9041–9047.
- [63]: L. Idrissi, «Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphaté, nitrate, nitrite et ammonium», Thèse de l'Université Mohammed.V.Agdal.Rabat,(2006).
- [64]: L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, J. Diamond and Related Materials, 11 (2002),1670–167.
- [65]: G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, Physical Review Letters 56.(1986).930.
- [66]: Meyer G., Novel optical approach to atomic force microscopy, American Institute of Physics,
- [67]:Melville,NY.ETATS-UNIS,(1988).
- [68]: Gould S., Molecular resolution images of amino acid crystals with the atomic force microscope,
- [69]: Nature, Publishing Group, London, ROYAUME-UNI(1988).
- [70]: Marti O., Scanning probe microscopy of biological samples and other surfaces, Blackwell,Oxford,
- [71]: F.Scholz, Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg(2010) p.121,123,125.
- [72] :C.P.Poole.F.J.Owens.Introduction,to..Nanotechnology.Hoboken :Wiley-Interscience.2002.
- [73] : R . W . Wood, on a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum , phil.magn,1902,p396.
- [74] : Torbiero.B.<< développement de micro capteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide >>.thèse de doctorat université de touleuse.2006
- [75] : Walcarius.A. << in handbook of zeolite science and technologie >> Edited by scott M.Auerbach, kathleen A. carrado, and prabir K. dutta, marcel dekker, new york ( 2003), chap. 14,pp.721-783.
- [76] : Walcarius .A. << Factors affecting the analytical applications of zeolite modified electrodes : indirect detection of nonelectroactive cations >>. Anal. Chim. Acta, 388 ( 1999), 79-91
- [77] : <https://fr.m.wikipedia.org>

## REFERENCES

---

- [78] : Mabey, W.R., J.H. Smith, R.T. Podoll, H.L. Johnson, T. Mill, T.-W. Chou, J. Gates, I. Waight Partridge, H. Jaber et D. Vandenberg, «Aquatic Fate Process Data for Organic Priority Pollutants», U.S. Environmental Protection Agency, EPA 440/4-81-014, NTIS PB87-169090, Washington, DC ,**1982**.
- [79] : Klöpfer, W. Kaufmann, G. Rippen, G. Poremski, H.-J. «A Laboratory Method for Testing the Volatility from Aqueous Solution: First Results and Comparison with Theory», *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 6:545-559 ,**1982**.
- [80] :Callahan, M.A. Slimak, M.W .Gabel, N.W .May, I.P.Fowler, C.F.Freed, J . Jennings, P .Durfee, R.L .Whitmore, F.C . Maestri, B .Mabey, W.R .Holt B.R et Gould, C. Waterrelated Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Volume II Halogenated Aliphatic Hydrocarbons, Halogenated Ethers, Monocyclic Aromatics Phthalate Esters, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Nitrosamines, Miscellaneous Compounds, EPA-440/4-79-029b, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, **1979**.
- [81] : DeFoe, D.L., G.W. Holcombe, D.E. Hammermeister et K.E. Biesinger, «Solubility And Toxicity of Eight Phthalate Esters to Four Aquatic Organisms», *Environ. Toxicol. Chem.*, 9:623-636,**1990**.
- [82] : Wolfe, N.L .Steen, W.C .Burns, L.A. «Phthalate Ester Hydrolysis: Linear Free Energy Relationships»,*.Chemosphere*,.9:403-408.,**1980**

## Résumé

Ce travail propose le développement d'un nouveau capteur ampérométrique à base d'ionophore pour tester et caractériser la nouvelle électrode sélective modifiée en platine. L'objectif principal de cette présente étude s'articule autour de 2 parties dans lesquelles les résultats sont d'abord présentés puis discutés. La première partie présente l'étude des conditions de fonctionnement pour le développement d'un capteur basé sur l'ionophore numéro 1-1,2-diaminoethane (ethylenediamine)-pour la détection des ions de Fer, Cadmium et Mercure.

La deuxième partie présente l'étude des conditions de fonctionnement pour le développement d'un capteur basé sur l'ionophore numéro 2- Ortho-phenanthroline -pour la détection des ions de Fer, Cadmium et Mercure avec la même membrane et les mêmes conditions.

**Mots-clés:** Capteur, ampérométrique, Electrode, modifiée, 1-1,2-diaminoethane (ethylenediamine) , 2- Ortho-phenanthroline.

## Abstract

This work proposes the development of a new ionophore-based amperometric sensor to test and characterize the new selective electrode modified in platinum. The main objective of this study is articulated around 2 parts in which the results are first of all. presented and discussed. The first part presents the study of the operating conditions for the development of a sensor based on the ionophore number 1-1,2-diaminoethane (ethylenediamine) for the detection of ions of Iron, Cadmium and Mercury. The second part presents the study of the operating conditions for the development of a sensor based on ionophore number 2-ortho-phenanthroline for the detection of ions of Iron, Cadmium and Mercury with the same membrane and the same conditions.

**Keywords:** Amperometric sensor, Modified electrode, 1-1,2-diaminoethane (ethylenediamine) , 2- Ortho-phenanthroline

## ملخص

يقترح هذا العمل تطوير مستشعر أمبيروميتري جديد قائم على الأيونفور لاختبار وتوصيف القطب الانتقائي الجديد المعدل في البلاتين ، ويتم توضيح الهدف الرئيسي لهذه الدراسة حول جزئين تكون فيه النتائج أولاً. قدم وناقش. يعرض الجزء الأول دراسة ظروف التشغيل لتطوير مستشعر يعتمد على رقم الأيونفور 1-1،2-ديامينوإيثان (إيثيلينديامين) لاكتشاف أيونات الحديد والكاديوم وزئبق.

يعرض الجزء الثاني دراسة ظروف التشغيل لتطوير مستشعر يعتمد على رقم ionophore رقم 2--ortho phenanthroline للكشف عن أيونات Fer و Cadmium و Mercury مع نفس الغشاء ونفس الظروف.

**الكلمات المفتاحية :** جهاز – أمبيروميتري – من البلاتين – قطب – معدل – الغشاء.  
1-1,2-diaminoethane (ethylenediamine) , 2- Ortho-phenanthroline

