

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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



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

## Mémoire de Master

No. Réf. : ...../...../2015

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

Réalisé par :

Melle :Bouchareb Nour el houda/Bourouba Lilia  
Thème

## Elaboration d'un capteur électrochimique d'or pour la détection du Cadmium ( $Cd^{2+}$ )

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

Pr	Benounis Messaoud	Directeur du Mémoire
Dr	Hezil Nawel	Examineur
Dr	Mecheri Nassira	Examineur

## *Dédicaces*

---

---

*Je dédie ce modeste travail aux personnes qui ont partagé le plus ma souffrance et ma joie à un moment ou un autre de ma vie*

*A mon*

*A toi cœur d'or et à la fois courageux, bon et généreux.*

*Toi douce Mama.*

*A toi qui ne m'a jamais refusé un souhait, un rêve, une volonté.*

*Toi adorable Papa.*

*Pour ma petite fille SIDRA*

*A mon mari Mounir, et leur parents.*

*A tout la famille BOUHAREB et ZEDIRA.*

*Nour el houda*

# *Dédicaces*

*A ma mère et à mon père*

*A ma famille et tous qui me sont chers*

*Tous passe et repasse et il ne reste que des traces, même les traces s'effacent et il ne reste que dieu en face.*

*Lilia*

---

## *Remerciements*

---

Le modeste travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de capteurs, Instrumentations et procédés LCIP de l'université Abbes Laghrourde Khenchela. A cette occasion, *Nous remercions tout d'abord notre Dieu qui nous a donné la force et la puissance pour terminer ce modeste travail.*

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promoteur Directeur de LCIP

*Professeur Benounis Messaoud ,*

pour sa confiance, son soutien et les possibilités qu'il nous accorder pour mener à bien notre travail.

Nous tenons à remercier vivement tous nos enseignants, *tout particulièrement, et Melle Touati Amina, et Mme Mechri Nassira.*

*Nous adressons également nos remerciements les plus sincères aux membres des laboratoires LCIP pour leur sympathie et leur soutien, tout particulièrement, Amina, Mlle Souad, Melle selma ,Mme Hala, Mlle Hanen, Mlle Kahina.*

Nous tenons à exprimer notre parfaite considération aux membres de jury pour avoir bien voulu examiner et juger ce modeste travail.

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

## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	XV
<i>Chapitre 01</i> .....	<i>1</i>
GENERALITES.....	1
1.1. Introduction : .....	1
1.2. Définition des métaux lourds : .....	1
1.3. Le cadmium : .....	2
1.3.1. Historique : .....	2
1.3.2. Propriétés du cadmium : .....	2
1.3.3. Sources de production : .....	3
1.3.4. Les principaux dérivés du cadmium utilisés dans l'industrie sont : .....	4
1.3.5. Modes d'utilisation : .....	4
1.3.6. Sources de rejets dans l'environnement : .....	5
1.3.7. Propagation et devenir du Cd dans l'environnement : .....	5
1.3.8. Sources d'exposition au Cd : .....	6
1.3.9. Evaluation des risques toxicologiques : .....	6
1.4. Les Capteurs : .....	7
1.4.1. Aperçu général : .....	7
1.4.2. Terminologie : .....	8
1.4.3. Capteurs chimiques et biochimiques : .....	8
1.5. CONCLUSION .....	18
<i>Chapitre 02</i> .....	<i>19</i>
TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES .....	19
2.1. Introduction : .....	19
2.2. L'objet de l'électrochimie.....	19
2.3. Grandeurs caractéristiques : .....	20
2.3.1. Potentiel : .....	20
2.3.2. Charge : .....	21
2.3.3. Courant : .....	21
2.4. Interface électrolyte solide : .....	21
2.5. Courant dans un électrolyte : .....	22
2.6. Transfert et transport de matière : .....	25
2.7. Voltampérométrie : .....	27

2.7.1. Système rapide :	28
2.7.2. Système lent :	29
2.7.3. Système quasi-rapide :	29
2.8. Voltampérométrie cyclique :	29
2.8.1. Principe :	29
2.8.2. Expression mathématique du courant et du potentiel de pic :	31
2.8.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes, électrochimiques :	32
2.8.4. Les avantages de la Voltampérométrie cyclique :	32
2.9. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :	33
2.9.1. Principe :	33
2.9.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist :	35
2.9.3. Avantages de la méthode :	38
2.10. Conclusion :	39

## *Chapitre 03*..... 40

### ELABORATION ET CARACTERISATION DU CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE MODIFIE A BASE DE CROWN POUR LA DETECTION DU CADMIUM .....40

3.1. Introduction :	40
3.2. Montage électrochimique :	40
3.2.1. Electrode de travail :	40
3.2.2. Electrode de référence :	41
3.2.3. Electrode auxiliaire :	42
3.3. Dispositif et Produits utilisé :	42
3.3.1. Potentiostat (galvanostat) :	42
3.3.2. Micro-ordinateur :	43
3.3.3. Cellule électrochimique :	43
3.3.4. Electrode :	44
3.3.5. Produits chimiques utilisés:	46
3.3.6. Le matériel :	47
3.3.7. La membrane :	47
3.3.8. Préparation de l'électrolyte (solution tampon phosphate-citrate) :	50
3.3.9. Préparation des échantillons :	50
3.3.10. Réponse du capteur par la méthode spectroscopie d'impédance :	51
3.4. Conclusion :	57

### CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....58

## Liste des figures

Figure 1-1 Représentation schématique d'une chaîne de transduction.....	7
Figure 1-2 Schéma de principe d'un capteur chimique. ....	8
Figure 1-3 Structure d'un capteur. ....	9
Figure 1-4 Domaine de linéarité du capteur.....	12
Figure 1-5 Principe d'un capteur ampérométrique. [19] .....	16
Figure 1-6 Principe d'un capteur conductimétrique. ....	16
Figure 2-1 Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique. [27].....	22
Figure 2-2 Détermination expérimentale des constantes cinétiques $j_0$ et $\alpha$ en utilisant la relation de Tafel [27]. ..	24
Figure 2-3 Représentation schématique de l'égalité des flux à la surface de l'électrode. [27] .....	26
Figure 2-4 Profil de concentration des espèces Red et Ox au cours de la réaction.....	27
Figure 2-5 Courbe courant-potentiel théorique pour une réaction rapide $Ox + ne \leftrightarrow Red$ en régime de diffusion pure. [24].....	28
Figure 2-6 L'allure de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques. ....	30
Figure 2-7 Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique. ....	33
Figure 2-8 Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.....	34
Figure 2-9 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	35
Figure 2-10 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.....	36
Figure 2-11 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent. ....	37
Figure 2-12 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.....	38
Figure 3-1 Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.....	40
.Figure 3-2 potentiostat/galvanostat. ....	43
Figure 3-3 Cellule électrochimique.....	44
Figure 3-4 Electrode de travail.....	44
Figure 3-5 La contre électrode. ....	45
Figure 3-6 Electrode de référence. ....	46
Figure 3-7 Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode d'or.....	50
Figure 3-8 Dilution de chlorure de Cadmium. ....	51
Figure 3-9 Représentation dans le plan nyquist de l'impédance électrochimique avant l'injection dans la solution tampon phosphate-citrate de pH 2.6. ....	52

---

Figure 3-10 Représentation dans le plan nyquist de l'impédance électrochimique après l'injection de polluant ( $\text{Cd}^{2+}$ ) à différente concentration, dans le tampon phosphate-citrate Ph2.6.....	52
Figure 3-11 Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance. ....	53
Figure 3-12 Courbe d'étalonnage pour les ions $\text{Cd}^{2+}$ dans la solution tampon phosphate-citrate Ph2.6. ....	55
Figure 3-13 Les caractéristiques de capteur d'or modifié par membrane.....	56

---

## *Liste des tableaux*

---

La liste des tableaux sera générée automatiquement ici. Placer le curseur dans la phrase ci-dessous, clic de droite sur la souris et choisir « Mettre à jour les champs »

Tableau 1-1 Concentrations ubiquitaires en cadmium. ....	4
Tableau 1-2 Exemples de capteurs actifs. ....	10
Tableau 1-3 Exemples de capteurs passifs. ....	11
Tableau 3-1. Caractéristiques du capteur. ....	54
Tableau 3.2 la partie linéaire ....	55

---

## *Listes des Acronymes et Symboles*

---

### Acronymes

<b>GC-MS</b>	chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
<b>HPLC</b>	chromatographie liquide à haute performance.
<b>HPLC-MS</b>	chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse
<b>SAA</b>	spectrométrie d'absorption atomique.
<b>LCIP</b>	Laboratoire de capteurs, Instrumentations et procédés.
<b>ISE</b>	Ion Sélective Electrode
<b>SIE</b>	La spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>ENH</b>	l'électrode normale à hydrogène
<b>WE</b>	une électrode de travail
<b>RE</b>	une électrode de référence
<b>PVC</b>	polyvinyle chlorure
<b>DBP</b>	dibutyl phtalate
<b>THF</b>	tetrahydrofuranne

### Symboles

<b>Z</b>	Impédance
<b>E</b>	potentiel expérimental.
<b>E<sub>0</sub></b>	potentiel standard de la réaction.
<b>R</b>	constantes des gaz parfaits.
<b>T</b>	température.
<b>F</b>	constantes de Faraday.
<b>a<sub>ox</sub></b>	l'activité de la forme oxydée de l'analyte.
<b>C<sup>sol</sup><sub>ox</sub></b>	les concentrations des espèces Ox en solution.
<b>C<sup>sol</sup><sub>red</sub></b>	les concentrations des espèces red en solution.

---

---

<b>Q</b>	charge électrique totale.
<b>A</b>	L'aire de l'électrode
<b>I</b>	intensité du courant
<b>J</b>	densité du courant
<b>k</b>	constantes de vitesse caractéristiques .
<b>R<sub>tc</sub></b>	la résistance de transfert de charge au potentiel d'équilibre
<b>R<sub>sol</sub></b>	résistances de la solution
<b>D</b>	coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
<b>Φ</b>	flux de l'espèce électroactive
<b>χ (σ.t)</b>	fonction de E
<b>ψ</b>	fonction tabulée pour différentes valeurs de (E – E <sub>1</sub> /2).
<b>I<sub>pa</sub></b>	courant de pic anodique
<b>I<sub>pc</sub></b>	courant des pics cathodiques.
<b>E<sub>pa</sub></b>	potentiel de pic anodique
<b>E<sub>pc</sub></b>	potentiel de pic anodique et cathodique.
<b>E<sub>pa</sub>/2</b>	les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques
<b>E<sub>pc</sub>/2</b>	les potentiels à mi-hauteur des pics cathodiques.
<b>ΔE<sub>p</sub></b>	Différence de potentiel entre E <sub>pa</sub> et E <sub>pc</sub>
<b>α*</b>	Coefficient de transfert apparent de la réaction
<b>DR</b>	Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
<b>CR</b>	Concentration de l'espèce régissante au sein de l'électrolyte
<b>v</b>	vitesse de balayage
<b>Z<sub>img</sub></b>	Impédance imaginaire
<b>Z<sub>re</sub></b>	Impédance réelle
<b>Im</b>	partie imaginaire
<b>Re</b>	partie réelle

---

---

## Symboles

<b>Z</b>	Impédance
<b>E</b>	potentiel expérimental.
<b>E<sup>0</sup></b>	potentiel standard de la réaction.
<b>R</b>	constantes des gaz parfaits.
<b>T</b>	température.
<b>F</b>	constantes de Faraday.
<b>a<sub>ox</sub></b>	l'activité de la forme oxydée de l'analyte.
<b>C<sup>sol</sup><sub>ox</sub></b>	les concentrations des espèces Ox en solution.
<b>C<sup>sol</sup><sub>red</sub></b>	les concentrations des espèces red en solution.
<b>Q</b>	charge électrique totale.
<b>A</b>	L'aire de l'électrode
<b>I</b>	intensité du courant
<b>J</b>	densité du courant
<b>k</b>	constantes de vitesse caractéristiques .
<b>R<sub>tc</sub></b>	la résistance de transfert de charge au potentiel d'équilibre
<b>R<sub>sol</sub></b>	résistances de la solution
<b>D</b>	coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
<b>Φ</b>	flux de l'espèce électroactive
<b>χ (σ.t)</b>	fonction de E
<b>ψ</b>	fonction tabulée pour différentes valeurs de (E – E <sub>1/2</sub> ).
<b>I<sub>pa</sub></b>	courant de pic anodique
<b>I<sub>pc</sub></b>	courant des pics cathodiques.
<b>E<sub>pa</sub></b>	potentiel de pic anodique
<b>E<sub>pc</sub></b>	potentiel de pic anodique et cathodique.
<b>E<sub>pa/2</sub></b>	les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques

<b><math>E_{pc}/2</math></b>	les potentiels à mi-hauteur des pics cathodiques.
<b><math>\Delta E_p</math></b>	Différence de potentiel entre $E_{pa}$ et $E_{pc}$
<b><math>\alpha^*</math></b>	Coefficient de transfert apparent de la réaction
<b><math>D_R</math></b>	Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
<b><math>C_R</math></b>	Concentration de l'espèce régissante au sein de l'électrolyte
<b><math>v</math></b>	vitesse de balayage
<b><math>Z_{img}</math></b>	Impédance imaginaire
<b><math>Z_{re}</math></b>	Impédance réelle
<b><math>Im</math></b>	partie imaginaire
<b><math>Re</math></b>	partie réelle

---

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

---

# INTRODUCTION GENERALE

---

Ces dernières décennies, il s'est développé une prise de conscience de l'importance des équilibres écologiques dans le milieu naturel, équilibres menacés par la pollution industrielle.

La contamination par les métaux lourds représente une menace pour l'écosystème ainsi que pour la faune et la flore. De grandes concentrations de ces ions peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes vivants. En effet, de grandes quantités de métaux lourds arrivent dans l'environnement via l'industrie métallurgique, la combustion du charbon ou les hydrocarbures des pots d'échappement. Ils peuvent entrer facilement dans la chaîne alimentaire à travers diverses voies. Leur exposition à long terme dans l'environnement peut causer des effets toxiques et progressifs. En conséquence l'élaboration de méthodes fiables pour détecter et éliminer ces métaux est d'une importance capitale. Cependant leur détection directe dans des échantillons est une tâche difficile. Les restrictions principales viennent de la complexité de leur matrice et de leurs très faibles concentrations, souvent en dessous de la limite de détection des techniques disponibles.

Les méthodes classiques de détection des métaux lourds sont fondées sur l'analyse physicochimique, telles la chromatographie ou la spectrométrie : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, GC-MS), chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS), spectrométrie d'absorption atomique (SAA), etc. Ces méthodes fournissent une information très fine et complète, mais elles présentent des contraintes importantes en termes de complexité et de durée d'analyse (échantillonnage, préparation, étalonnage, etc.). C'est la raison pour laquelle des recherches visent le développement d'une technologie simple, économique, rapide et fiable, utilisable pour la détection sur site, afin de fournir des données sur la présence des métaux dans l'environnement [1].

Les capteurs chimiques peuvent être fonctionnalisés sur mesure à l'aide de nouveaux ionophores sélectifs, afin de viser des cibles spécifiques tel que les métaux lourds et de répondre ainsi aux besoins des industries de l'environnement, de la santé ou de l'alimentation.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire de recherche LCIP (Laboratoire de capteurs, Instrumentations et procédés).

---

Au cours de ce travail, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à l'approche électrochimique

l'objectif de notre travail consiste à expérimenter l'élaboration d'un capteur électrochimique à base d'or modifiée par le dépôt de membrane polymérique incorporant le crwon comme ionophore destinée à la détection de polluants tels que les métaux lourds ,ions  $\text{Cd}^{2+}$  et sa caractérisation par les méthodes électrochimiques transitoires (polymère électro-conducteur) comme l'élément sensible . Le dispositif élaboré nous permet de suivre la détection le cadmium et la compréhension et de l'identification des mécanismes réactionnels se produisant à l'interface électrode/électrolyte.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré d'abord aux métaux lourds en tant que polluants et leur impact sur l'environnement. On s'est focalisée sur les métaux de la directive-cadre européenne sur la qualité de la ressource en eau: le mercure, le plomb, le cadmium et le nickel. On présente ensuite un état de l'art sur les capteurs chimiques et les biocapteurs en se limitant à la transduction électrochimique

Dans le second chapitre, le Principe, la théorie et la méthode de base de l'électrochimie ont été d'écrits. Les techniques voltammétriques et spectroscopie d'impédances utilisées pour la conception des capteurs développés ont été discutées.

Enfin, le dernier chapitre, rassemble les différents protocoles expérimentaux et détaille les développements techniques utilisés dans le cadre de ce mémoire.

Nous finirons bien entendu ce manuscrit par une conclusion générale.

---

# ***CHAPITRE 1***

---

# Chapitre 01

## GENERALITES

---

### 1.1. Introduction :

Les métaux lourds, ou éléments en traces. (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration les rendant ainsi potentiellement dangereux.

Les métaux lourds (par exemple le cadmium) sont des polluants nocifs pour la santé. La mise en place de normes de plus en plus basses de concentration maximales de ces métaux lourds dans l'eau, demande de savoir mesurer de très faibles traces, inférieures aux normes que l'on souhaite imposer. Il faut ainsi développer des systèmes d'analyses très sensibles à bas coût, rapides et faciles à mettre en œuvre, à partir d'instruments simples capteurs électrochimiques., sélectifs et capables de délivrer en temps réel l'information, pour répondre à une demande croissante en moyen de contrôle et de mesure d'espèces chimique.

### 1.2. Définition des métaux lourds :

Les éléments de la table périodique peuvent être classés, en fonction de certaines caractéristiques physiques et chimiques, en métaux et non métaux, à l'exception d'un petit nombre qualifié de métalloïdes. Le terme métaux lourds est un mot ambigu et dont la définition varie d'une source à l'autre. Jusqu'à présent il n'existe pas de définition générale. Mais selon Nies (1999) et Gadd (1992), les métaux lourds regroupent les 53 métaux dont la densité est supérieure à 4-5 g/cm<sup>3</sup>. En fait, dans la plupart des cas beaucoup d'auteurs utilisent ce terme, à tort et à travers, pour caractériser les éléments toxiques. Ces éléments peuvent être classés en différents groupes sur la base de leurs caractéristiques (fonctions, propriétés électrochimiques). [2]

Les métaux lourds présentent une forte toxicité [3].

### 1.3. Le cadmium :

#### 1.3.1. Historique :

Le cadmium fut découvert en 1817, est un élément relativement rare, il se répartit de façon uniforme dans la croûte terrestre, il a une grande résistance à l'oxydation et une bonne conductibilité électrique (Juste *et al.* 1995).

Il a été classifié dans la catégorie des éléments très toxique et relativement accessible au même titre que l'argent, le zinc, le mercure et le plomb (Wood, 1976).

Le cadmium est de symbole Cd (Masse molaire atomique = 112,4 g/mol) (Adriano, 1986) et de numéro atomique 48 ; c'est un élément métallique malléable, inodore et d'aspect blanc bleuâtre, non essentiel à l'organisme (Mensi *et al.*, 2008), naturellement présent dans l'environnement sous forme de trace (Fassett, 1974 ; Rosenthal & Sperling, 1974), est un polluant ubiquitaire classé 7ème parmi les 20 principaux toxiques, en raison de son influence négative sur les systèmes enzymatiques cellulaires (Sanita di Toppi & Gabrielli, 1999), ayant des propriétés physiques proches de celles du Zn et du calcium lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus (Sarkar, 2002).

Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières 9/9plastiques et des alliages (Hamza-Chaffai, 1993).

En milieu marin, la chimie du cadmium est dominée par la complexation par les chlorures. Ainsi, Byrne *et al.* (1988) ont déterminé que 97 % du cadmium total était sous forme de complexe cadmium-chlorure ( $CdCl^+$  et  $CdCl_2$  en prédominance). Pour leur part, Millero & Hawke (1992) ont mesuré une plus grande proportion (8,7 %) du cadmium total qui était sous forme libre en milieu marin. [4]

#### 1.3.2. Propriétés du cadmium :

Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. [5]

##### 1.3.2.1. Nucléaires :

Le cadmium compte 14 isotopes radioactifs. Les isotopes 109, 113m et 155m présentent les périodes les plus longues : 1,3 ans (462,6 jours), 14 ans et 44 jours respectivement.

L'isotope radioactif  $^{109}\text{Cd}$  est utilisé comme traceur isotopique et comme source d'irradiation pour l'analyse du plomb. La désintégration du  $^{109}\text{Cd}$  (capture électronique) conduit à la formation de l'argent-109m (métastable) puis de l'argent-109. [6]

#### 1.3.2.2. *Propriétés physiques:*

Le cadmium est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à  $320,9\text{ }^\circ\text{C}$  et bout à  $767\text{ }^\circ\text{C}$ . Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de  $8\,650\text{ kg/m}^3$ .

Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux.

#### 1.3.2.3. *Propriétés chimiques :*

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est remplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre  $\text{CdO}$ , insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases.

Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du Cadmium (Cd) est de  $112,4\text{g/mol}$ . [5]

### 1.3.3. Sources de production :

#### 1.3.3.1. *Les sources naturelles :*

Le cadmium est un élément naturel présent dans la croûte terrestre à concentration moyenne de  $0,2$  partie par million. Il se trouve associé généralement avec le Zn dans les minerais des carbonates et des sulfures. Il peut se constituer suite à une altération et une érosion des roches cadmifères et constituer également un produit de raffinage des autres métaux : Cu, Pb, Zn. [5]

Le cadmium contenu dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air au cours des éruptions volcaniques. [8]

### 1.3.3.2. *Les sources anthropiques :*

Le cadmium est très utilisé en électronique : sa forte résistance contre la corrosion et son apparence brillante lui confèrent une large utilisation dans l'industrie des automobiles, des avions, des navires, dans le domaine des constructions et des moyens de communications...etc.

Les sulfures de Cd sont utilisés comme colorants dans les diverses industries : plastiques, céramique, peintures et textiles. Le Cd est aussi un produit de base dans l'industrie des batteries grâce à sa parfaite réversibilité lors des réactions électrochimiques sur un large intervalle de température, sa faible vitesse d'auto-décharge et sa récupération facile à partir des batteries usées.[7]

### 1.3.4. **Les principaux dérivés du cadmium utilisés dans l'industrie sont :**

- Le chlorure de cadmium: utilisé dans la préparation de sulfure de cadmium pour applications en photographie et dans la production de textile.
- L'oxyde de cadmium: employé principalement dans l'élaboration de batteries. Il est utilisé également dans la fabrication du PVC.
- Le sulfate de cadmium: utilisé dans la fabrication de pigments et de matériaux fluorescents
- Le sulfure de cadmium: que l'on retrouve dans l'industrie électronique.

Les concentrations moyennes en cadmium dans différents milieux. [8]

**Tableau 1-1** Concentrations ubiquitaires en cadmium.

Milieu	Concentration
Air	< 5 ng.m-3
océans	< 1 ng.L-1
Sols limoneux	< 0,1 mg.Kg-1
Sols argileux	< 0,2 mg.Kg-1

### 1.3.5. **Modes d'utilisation :**

Le cadmium entre dans la fabrication des accumulateurs au nickel-cadmium, dans le revêtement appliqué par électrodéposition sur d'autres métaux, comme des produits en fer et en acier pour en

améliorer l'apparence et les protéger contre la corrosion ainsi que dans la production des pigments jaunes et rouges.

### 1.3.6. Sources de rejets dans l'environnement :

Le cadmium est introduit dans l'environnement à partir des :

#### 1.3.6.1. *Les sources naturelles :*

Par libération d'une grande partie du cadmium dans les rivières lors de l'usure de la roche ou par sa libération lors des feux de forêts.

#### 1.3.6.2. *Les sources anthropiques :*

Peuvent être

- les rejets des industries métallurgiques, industries chimiques, centrales thermiques, etc.
- l'élimination des déchets solides
- le transport

### 1.3.7. Propagation et devenir du Cd dans l'environnement :

Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux.

Dans l'atmosphère, les composés du cadmium (p. ex., l'oxyde de cadmium) sont surtout présents sous forme; ils ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère et ils sont extraits de l'air sous forme de dépôts humides et secs. Dans les milieux aquatiques, la mobilité et la biodisponibilité du cadmium s'accroissent lorsque le pH, la dureté, la concentration de matières en suspension et la salinité sont faibles et lorsque le potentiel d'oxydoréduction est élevé. Dans les sols, le déplacement du cadmium et son accumulation potentielle par les organismes vivants augmentent lorsque le pH et la teneur en matières organiques sont faibles, lorsque les particules sont de grande taille et lorsque la teneur en humidité est élevée.

Les composés inorganiques du cadmium présents dans l'atmosphère (l'oxyde, le chlorure, le sulfure et le sulfate de cadmium) ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère, et ils n'absorbent aucune quantité appréciable de rayonnement infrarouge. On ne s'attend donc pas à ce qu'ils contribuent aux changements climatiques planétaires. De plus, ces composés ne devraient pas

réagir avec l'ozone; on ne s'attend donc pas à ce qu'ils contribuent à l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique.

### **1.3.8. Sources d'exposition au Cd :**

L'exposition au Cd constitue un risque pour la santé. Les sources d'exposition à ces substances peuvent être professionnelles ou extr- professionnelles.

#### **1.3.8.1. Expositions professionnelles au Cd :**

- Industrie du zinc (minerais de Cd étroitement liés à ceux du Zn).
- Extraction du Cd à partir de ses résidus.
- Cadmiage des métaux.
- Production de batteries Ni-Cd.
- Pigments pour peintures, plastiques, verres, céramique.
- Stabilisant dans l'industrie des matières plastiques.
- Production d'alliages, soudage, découpage.
- Fabrication de bâtons de soudure, de cellules solaires.
- Industrie atomique (capte l'excès de neutrons).

#### **1.3.8.2. Expositions extra-professionnelles au Cd :**

- Contamination par les engrais phosphatés.
- Pollution environnementale.
- Tabagisme.

### **1.3.9. Evaluation des risques toxicologiques :**

#### **1.3.9.1. Toxicité aiguë due au Cd :**

Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est responsable de troubles gastro-intestinaux (nausées, vomissements, diarrhée. Ces

troubles peuvent, dans les cas sévères, se compliquer d'une déshydratation grave de l'organisme. De même qu'elle peut provoquer des troubles pulmonaires graves.

### 1.3.9.2. Toxicité chronique due au Cd :

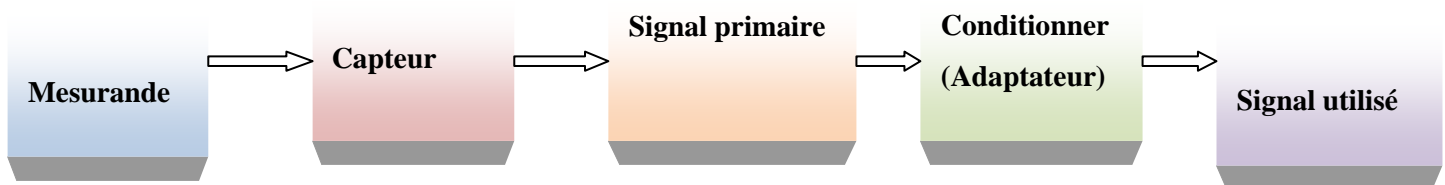
Des expositions prolongées et à de faibles doses survenant suite à une ingestion du cadmium dans l'alimentation, le tabagisme ou l'exposition professionnelle engendrent l'accumulation du cadmium dans les reins et l'augmentation du risque de cancérogénicité des sels de cadmium. [7]

## 1.4. Les Capteurs :

### 1.4.1. Aperçu général :

Un capteur peut être défini comme un dispositif élémentaire qui acquiert une information physique (ou chimique) quantitative et la transforme en signal utile à des fins de mesure ou d'asservissement.[9]

On peut aussi dire qu'un capteur transforme une variable, le mesurande, en un signal mesurable. Le conditionnement du signal peut s'avérer nécessaire, par exemple avec une adaptation (impédance, fréquence, amplitude....), un schéma général est donné sur la (figure 1.1).



**Figure 1-1** Représentation schématique d'une chaîne de transduction.

Un capteur est un élément, un composant de petite taille, introduit dans une chaîne de mesure. Il ne doit donc pas être confondu avec le dispositif de mesure qui englobe l'instrumentation, celle-ci pouvant être très conséquente. Ce en quoi un capteur est un élément a priori peu onéreux et peu encombrant. On l'appelle aussi parfois sonde.

La grandeur physique-chimique à mesurer, souvent appelée Mesurande, la grandeur exploitable qui est souvent de nature électrique consiste le signal de mesure (ou signal de sortie) du capteur.

### 1.4.2. Terminologie :

Il existe un certain flou au niveau des termes utilisés selon les domaines scientifiques ou techniques, ou se positionne la thématique des capteurs, l'exemple le plus parlant dans le domaine des capteurs chimiques est peut-être celui du mot substrat.

Pour des concepteurs de capteurs, le substrat est un support matériel sur lequel on dépose une couche, par exemple la couche sensible d'un capteur. Pour des biologistes, un substrat est une espèce chimique convertie en un produit par une réaction enzymatique. Pour un chimiste, le substrat est l'espèce chimique dont on examine le changement d'édifice moléculaire lors d'une réaction. Par cette magie des mots, dans un biocapteur, l'enzymatique sensible à un substrat est déposée sur un support appelé aussi le substrat. Notons que l'utilisation du terme analyte ou espèce cible permet de lever ce type d'ambiguïté. [10]

### 1.4.3. Capteurs chimiques et biochimiques :

#### 1.4.3.1. Définition :

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche sensible chimiosélective ou biosélective (figure 1.2) chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte) et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques en un signal exploitable. [11]

Enfin, le signal transmis est analysé et transformé en une information simple pour l'utilisateur (tension ou courant). Outre ces trois fonctions : Reconnaissance, Transduction et Analyse, nécessairement présentes dans tout capteur, une fonction d'amplification est utile pour accroître la sensibilité du capteur [12].

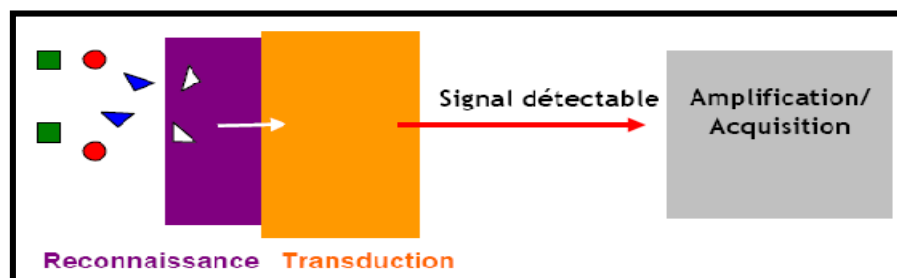
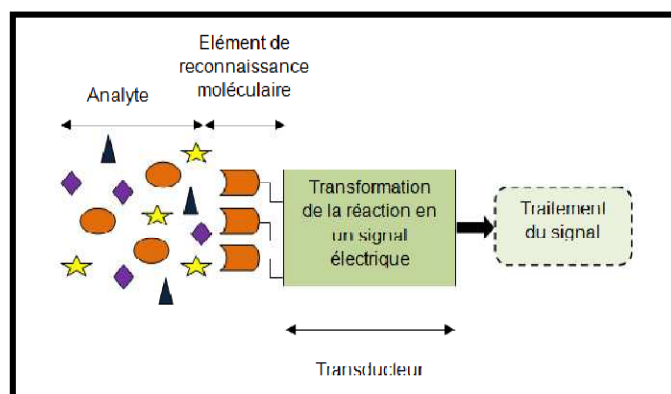


Figure 1-2 Schéma de principe d'un capteur chimique.

### 1.4.3.2. *Structure d'un capteur :*

Les capteurs chimiques sont composés de deux parties essentielles (figure I.3). 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. 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. [13]



**Figure 1-3** Structure d'un capteur.

### 1.4.3.3. *Différents types d'un capteur :*

Suivant l'origine du signal électrique de sortie, on peut classer les capteurs en deux types :

#### *a. Capteurs actifs :*

Ce type de capteurs fonctionne en générateur, dont une partie de l'énergie physique prélevée sur la mesurande est transformée directement en énergie électrique qui constitue le signal de sortie (tension ou courant). Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci-dessous (tableau 1.2).

**Tableau 1-2** Exemples de capteurs actifs.

Grandeur Physique à mesurer	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	thermoélectricité	Tension
Température	pyroélectricité	Charge
Flux de rayonnement optique	Photoémission	courant
Flux de rayonnement optique	Effet photovoltaïque	Tension
Flux de rayonnement optique	Effet photoélectrique	Tension
Force ou pression	Piézoélectricité	Charge
Accélération ou vitesse	Induction électromagnétique	Tension
Position (aimant) ou courant	Effet Hall	Tension

***b. Capteurs passifs :***

Ils sont constitués d'un matériau spécifique dont l'impédance (résistance, capacité ou inductance) est sensible au mesurande (tableau 1.3), en fonction du mesurande, les matériaux et les effets utilisés pour réaliser la mesure.

**Tableau1-3** Exemples de capteurs passifs.

Grandeur Physique à mesurer	Caractéristique sensible	Matériaux utilisé
Température	résistivité	Métaux : platine, Nickel, cuivre...
Très basse température	Constante diélectrique	Verre
Flux de rayonnement optique	résistivité	Semi-conducteur
Déformation	résistivité	Alliage de Nickel, silicium dopé
Déformation	Perméabilité magnétique	Alliage ferromagnétique
Position	résistivité	Matériaux magnéto résistant
Humidité	résistivité	Chlorure de lithium

#### 1.4.3.4. *Caractéristiques métrologiques d'un capteur chimique :*

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur à mesurer et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant ses principales caractéristiques : les 3 « S » : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité mais aussi la réversibilité, la reproductibilité, la limite de détection et le temps de réponse. Ce sont ces performances que nous tentons de caractériser tout au long de notre étude. [13]

##### *a. -Etalonnage :*

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie (figure 1.4). Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur.

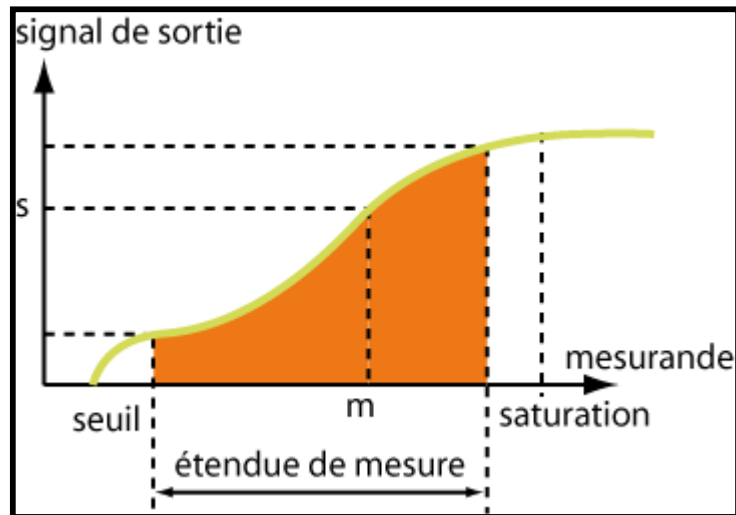


Figure 1-4 Domaine de linéarité du capteur.

**b. Étendue de mesure :**

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure 1.4). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières: le seuil et la saturation.

Le phénomène de saturation est fréquemment rencontré en physique. Même si la valeur du mesurande augmente, la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{\max}$  : pour  $m > m_{\max}$ ,  $S = S_{\max}$ . On ne peut donc pas effectuer de mesurage pour des valeurs au dessus de  $m_{\max}$ .

Le seuil ou limite de détection correspond à la valeur minimale du mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour  $m = m_0$ ,  $S$  correspond au bruit de fond de la mesure.

$$S = LOD = 3.3 * \frac{SD}{s} \quad (1.1)$$

Avec SD : l'écart type de la réponse.

s : la pente.

En résumé, on ne peut mesurer que des mesurandes compris entre  $m_0$  et  $m_{\max}$ .

**c. Domaine de linéarité :**

Dans ce domaine de linéarité, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande.

**d. Sensibilité :**

La sensibilité (s) est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures.

Elle est définie comme étant la variation du signal de sortie (S) par rapport à la variation du mesurande (m) (pente de la portion linéaire de la courbe d'étalonnage) et s'écrit :

$$S = \frac{\Delta s}{\Delta m} \quad (1.2)$$

**e. Temps de réponse :**

La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande. Cependant la valeur finale étant le plus souvent atteinte de manière asymptotique, elle correspond au temps nécessaire pour que le capteur délivre une certaine portion  $\alpha$  de la pleine amplitude du signal. Le temps de réponse noté  $t_\alpha$  est tel que  $\alpha$  vaut généralement 90%.

La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures.

**f. Résolution - Précision :**

C'est la plus petite variation de mesurande que peut détecter le capteur.

**g. Reproductibilité ou répétabilité :**

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesurande. Pour une fabrication de capteurs, on définit la reproductibilité d'un capteur à l'autre.

Toute mesure sera entachée d'une erreur qu'il est important de connaître.

- L'erreur systématique. Elle est toujours dans le même sens et de la même amplitude. On peut la détecter en effectuant des mesures avec un autre appareillage.

- L'erreur accidentelle possède une amplitude et un sens aléatoires. Ses causes peuvent être variées.

Les outils mathématiques qui permettent de déterminer l'erreur sont :

La valeur moyenne de n mesures est :

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n} \quad (1.3)$$

L'amplitude de la dispersion est donnée par l'écart type :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n ((m_i - \langle m \rangle)^2)}}{n-1} \quad (1.4)$$

Loi de Gauss : La probabilité d'obtenir comme résultat d'une mesure une valeur comprise entre  $m_1$  et  $m_2$  est :

$$p(m_1 - m_2) = \int_{m_1}^{m_2} p(m) dm \quad (1.5)$$

Où  $p(m)$  est la densité de probabilité :

$$p(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(m_i - \langle m \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.6)$$

#### ***h. Sélectivité :***

Un capteur est dit sélectif, si la variation du signal de sortie est due uniquement à la seule grandeur (physique, chimique, biologique...) qu'on veut mesurer.

#### **1.4.3.5. Grandeurs d'influence d'un capteur chimique :**

Les grandeurs d'influence sont les paramètres qui influent sur le signal de sortie du capteur. On retrouve les grandeurs de type mécanique (variations de pression, les forces qui provoquent des déformations...) ou thermique (variation de température qui engendre la dilatation des corps et la modification des propriétés électriques tels que le changement de conductibilité et de caractéristiques diélectriques) mais aussi des grandeurs électriques (paramètres électriques, tels que courant, tension, fréquence, des circuits d'alimentation du capteur).

Dans le cas des capteurs chimiques et des biocapteurs, la présence d'espèces différentes de l'espèce cible peuvent influencer le signal de sortie du capteur. [14]

#### 1.4.3.6. *Les transducteurs électrochimiques :*

Les capteurs chimiques permettent la détection en continu des espèces ioniques en milieu liquide. Ils sont tous basés sur des méthodes de détection électrochimique et seront classés en trois catégories suivant le mode de détection : potentiométrique (variation de tension), ampérométrique (variation de courant), conductimétrique (variation de conductivité).

Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique.

##### *a. Les Capteurs Ampérométriques :*

Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse d'une espèce électroactive entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.

L'ampérométrie est une technique qui repose sur la détermination de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Elle est fonction de la concentration des corps électroactifs qui seront oxydés ou réduits à une électrode 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 (Figure 1.5). 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 électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion). [15]

Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement [16,17]. La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène (électrode de Clark), les sucres, les alcools, le phénol, etc. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité. Par contre, les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle. L'ampérométrie est le mode le plus utilisé pour les biocapteurs enzymatiques. [18] De nombreux travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface d'électrode, la miniaturisation des capteurs (ultramicroélectrodes) et leurs intégrations dans des systèmes fluidiques.

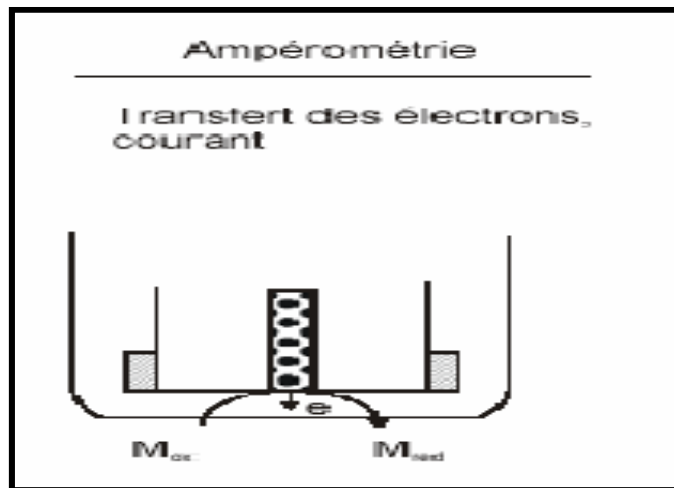


Figure 1-5 Principe d'un capteur ampérométrique. [19]

**b. Les Capteurs Conductimétriques :**

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative à l'ampérométrie et à la potentiométrie.[19]

Ces capteurs mesurent la conductance d'un électrolyte en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes (Figure1.6). La conductivité est mesurée soit à l'aide d'un pont Wheatstone, soit en courant alternatif (de fréquence appropriée) afin d'éviter la polarisation des électrodes. [15,20]

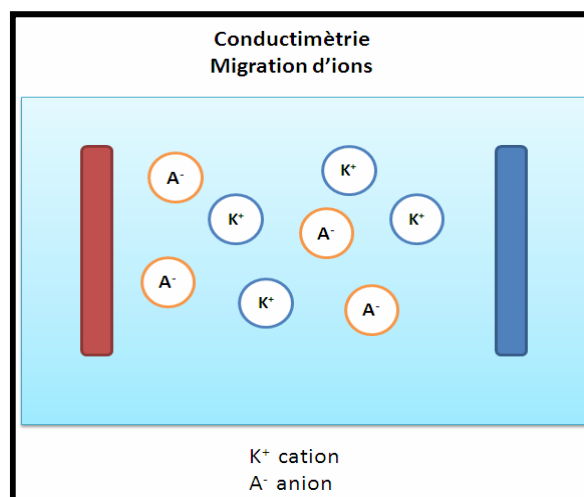


Figure1-6 Principe d'un capteur conductimétrique.

Cependant, de nombreux brevets récents montrent de nouvelles approches dans le développement des biocapteurs conductimétriques notamment dans le domaine biomédical pour la détermination du glucose dans le sang et l'urine. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leurs simplicités, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer. Ils sont efficacement utilisés dans les systèmes d'analyse dit « à seuil ».

*c. Les capteurs Potentiométriques :*

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser. 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.[21]

Ce genre de capteur se sert d'une électrode de travail ou électrode à ion sélectif ou ISE (Ion Sélective Electrode) sur laquelle est fixé un biorécepteur. 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.

*d. D'autre type de capteur :*

Nous pouvons citer plusieurs types capteurs chimique qui peuvent aussi faire l'objet d'une classification par :

✓ *Les capteurs chimiques à base de fibres optiques :*

Découvert dans les années 70 après le développement intensif des fibres optiques à bas coût. Cela a permis de commencer leur implémentation dans le domaine des capteurs y compris les capteurs chimiques.

Baser essentiellement sur des récepteurs la partie principale du capteur est l'optrode qui sert d'indicateur de niveau de changement des propriétés optiques (absorption, fluorescence, intensité, réflexion, effet Raman,...) en solution. Grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi d'une possibilité de mesure en une large gamme d'espèce chimique (pH, pCO<sub>2</sub>, pNH<sub>4</sub>, glucose, sodium, cation des métaux...), ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques. Néanmoins, ils restent toujours coûteux par rapport aux capteurs traditionnels. [22]

✓ *Les capteurs de composition gazeuse :*

Dans ce genre de capteur nous pouvons aussi distinguer plusieurs types comme les capteurs à variation de résistance, les capteurs capacitifs et certain capteur ampérométrique et potentiométriques. [22].

## **1.5. CONCLUSION**

Ces dernières années, le domaine des capteurs a connu un développement remarquable sous la pression de trois facteurs principaux:

Le besoin en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans les domaines tels que l'environnement, la santé, l'agroalimentaire, ....

La généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés;

La recherche du moindre coût dans le domaine de l'analyse biomédicale ou environnementale.

L'utilisation des techniques de la microélectronique dans le domaine des micro-capteurs permet en particulier d'envisager des productions massives à faible coût.

# ***CHAPITRE 2***



# Chapitre 02

## TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

---

### 2.1. Introduction :

L'électrochimie est l'étude des phénomènes et des transformations qui ont lieu à l'interface lorsque l'on met en contact deux milieux, l'un solide (métal, semiconducteur...) et l'autre liquide (électrolyte). Le solide, qu'il soit métal ou semiconducteur est caractérisé par des électrons relativement libres, l'électrolyte, lui, dispose d'ions moins mobiles.

Lorsqu'ils sont en contact, ces deux milieux subissent des transformations à l'interface par rapport à leurs propriétés lorsqu'ils sont pris séparément. Ceci conduit à un équilibre thermodynamique. L'interface peut être le lieu de passage d'un courant lorsqu'elle est polarisée (soumise à un champ électrique extérieur). On a alors dissociation des substances ioniques dans le solvant, des processus de corrosion et des transferts de charges à travers l'interface. [24]

Ce chapitre présente le principe et la théorie de base d'électrochimie des différentes techniques expérimentales.

Nous présentons interface électrode /électrolytes et méthode électrochimiques transitoires telles que la spectroscopie d'impédance, la voltampérométrie et Nous présentons généralement les techniques nécessaires de caractérisations électrochimiques.

### 2.2. L'objet de l'électrochimie

L'électrochimie est une partie très importante de la physico-chimie moderne. Son objet est l'étude des transformations chimiques sous l'influence d'un champ électrique à l'interface liquide-solide.

On peut définir l'électrochimie comme l'étude de transports de charges électriques entre l'électrolyte et le solide à l'interface et les transformations chimiques qui les accompagnent. Son domaine d'étude s'étend de la corrosion, aux dépôts anodiques, à la détermination des états énergétiques de surface en s'intéressant aux flux du courant ou de la capacité en fonction du potentiel de polarisation. Ceci peut être fait en absence ou sous éclaircissement. L'étude théorique de

cette interface fait appel à la thermodynamique et à la physique des solides. Du point de vue industriel, l'électrochimie représente une subdivision importante de génie chimique moderne. [24]

### 2.3. Grandeurs caractéristiques :

#### 2.3.1. Potentiel :

En électrochimie, le potentiel reflète la force à laquelle les électrons se déplacent entre les électrodes et il est lié à l'énergie libre de la réaction globale. Le potentiel dépend pour une réaction spécifique, des concentrations (ou plus précisément des activités) des produits et des réactifs et de la température selon l'équation de Nernst.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.1)$$

Ou:

$E$  est le potentiel expérimental mesuré (V).

$E^{\circ}$  est le potentiel standard de la réaction (V).

$R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

$T$  est la température (K).

$n$  est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction (sans unité).

$F$  est la constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

$a_{ox}$  est l'activité de la forme oxydée de l'analyte (sans unité).

$a_{red}$  est l'activité de la forme réduite de l'analyte (sans unité).

Si d'autres espèces (telles que les ions  $\text{H}^+$ ) participent à la réaction, leurs activités doivent également être incluses dans l'équation pour le calcul du potentiel.

La modification du potentiel peut forcer des réactions non spontanées à se produire et augmenter la vitesse d'une réaction. Une augmentation du potentiel va induire ou accélérer une oxydation tandis qu'une diminution du potentiel va induire ou accélérer une réduction.

### 2.3.2. Charge :

La charge correspond à une mesure du nombre d'électrons. La constante de Faraday (en coulombs par mole,  $C \text{ mol}^{-1}$ ), représente la charge électrique par mole d'électrons et vaut  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ .

### 2.3.3. Courant :

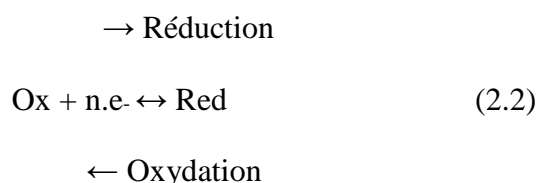
Le courant reflète la vitesse à laquelle se déplacent les électrons, il est exprimé en ampères (A) ou en coulombs par seconde ( $C \text{ s}^{-1}$ ). Le courant est proportionnel à la vitesse instantanée de la réaction électrochimique. Il existe de nombreux facteurs qui influent sur la vitesse de réaction et notamment la surface électroactive (SEA) de l'électrode, la concentration des réactifs, la température, la viscosité de la solution et le potentiel appliqué.

Le courant mesuré lors d'une mesure électrochimique peut provenir de la réaction d'oxydoréduction (courant faradique) et/ou d'un courant de fond. Ce courant de fond peut être dû à l'électrolyse des impuretés, à l'électrolyse du solvant, à l'électrolyse du matériau à la surface de l'électrode et au courant capacitif. L'électrolyse du solvant et l'électrolyse de l'électrode peuvent être minimisées ou éliminées en travaillant uniquement à des potentiels dans lesquels ces réactions ne se produisent pas de façon significative. Cette gamme de potentiels est appelée la fenêtre de potentiel. Le courant capacitif est quant à lui dû à l'interface électrode-solution qui se comporte comme un condensateur électrique en stockant une charge. La solution utilisée a donc une importance lors d'une mesure électrochimique. [23]

## 2.4. Interface électrolyte solide :

Dans tous les processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction.

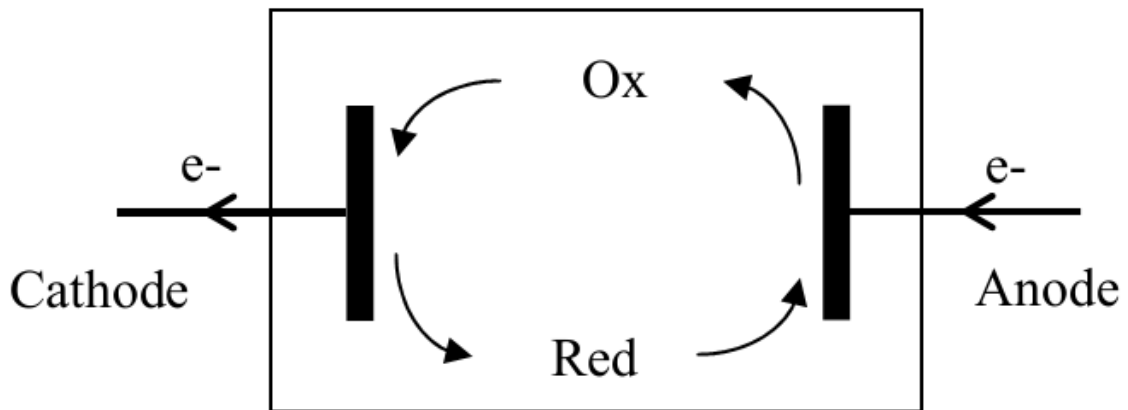
Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Comme illustré par (figure 2.1). Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{c_{ox}^{sol}}{c_{red}^{sol}} = E^{\circ} + \frac{kT}{nq} \times \ln \frac{c_{ox}^{sol}}{c_{red}^{sol}} \quad (2.3)$$

Avec  $E^{\circ}$  constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) caractéristique du système considéré,  $F$  constante de Faraday ( $9,65.10^4$  C/mol),  $n$  nombre d'électron,  $R$  constante des gaz parfaits ( $8,31$  J/K/mol),  $T$  température absolue,  $c_{ox}^{sol}$  et  $c_{red}^{sol}$  les concentrations des espèces Ox et Red en solution.



**Figure 2-1** Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique. [27]

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsque le courant  $I$  dans la solution est nul. Dès lors qu'il existe un courant dans la solution, le potentiel  $E \neq E_{eq}$  et le système Ox/Red devient complet.

## 2.5. Courant dans un électrolyte :

Après avoir mentionné les expressions générales à partir desquelles le courant est calculé, nous donnerons la relation de Butler-Volmer qui est reprise dans tous les traités de l'électrochimie. Cette relation tient compte des constantes de vitesse, de transfert de charge et de l'activité faradique.

Enfin, en nous plaçant dans le cas de nos expériences, nous rappellerons les simplifications permettant d'aboutir à la relation de Tafel et à l'expression de la résistance de transfert de charge.

Dans le cas général, pour tout système  $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$ , les réactions électrochimiques reliant les nombres de mole  $N_{Ox}$  ou  $N_{Red}$  produites ou consommées aux électrodes à la charge électrique totale  $Q$  transférée à travers l'interface électrode/solution sont données par la loi de Faraday.

$$N_{Ox} = N_{Red} = Q / n.F \quad (2.4)$$

Le courant électrique  $I$  traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus. Ces deux grandeurs sont reliées par l'expression classique suivante :

$$\frac{I}{n.F.A} = \frac{j}{n.F} = K_a C_{Red}^* - K_c C_{Ox}^* \quad (2.5)$$

Avec  $A$  ( $cm^2$ ) aire de l'électrode,  $I$ (A) intensité du courant,  $j$ (A/ $cm^2$ ) densité du courant,  $k_a$  et  $k_c$  (cm/s) constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction,  $*c_{Ox}$  et  $*c_{Red}$  les concentrations respectives de Ox et Red à la surface de l'électrode. C'est en tenant compte :

- de ces vitesses de transferts de charges  $k_a$  et  $k_c$  qui obéissent à la loi d'activation d'Arrhenius,
- de l'activité Faradique,
- de l'application d'un surpotentiel  $\eta = E - E_{eq}$  que l'on abouti à la relation de Butler Volmer :

$$j = j^0 \times \left[ \left( \frac{C_{Red}^*}{C_{Red}^{sol}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)n.F}{R.T} \cdot \eta\right) \right) - \left( \frac{C_{Ox}^*}{C_{Ox}^{sol}} \exp\left(\frac{-\alpha.n.F}{R.T} \cdot \eta\right) \right) \right] \quad (2.6)$$

Avec  $j^0$  la densité de courant d'échange à l'équilibre.

Lorsque le courant d'électrolyte est faible ou que la solution est très saturée de telle sorte que l'on puisse considérer les concentrations constantes dans toute la cellule d'expérience la relation de Butler-Volmer se simplifie et devient :

$$j = j^0 \times \left[ \left( \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right) \right) - \left( \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \cdot \eta\right) \right) \right] \quad (2.7)$$

La relation de Tafel est déduite de cette expression lorsque la surtension  $\eta$  appliquée au système est relativement élevée :

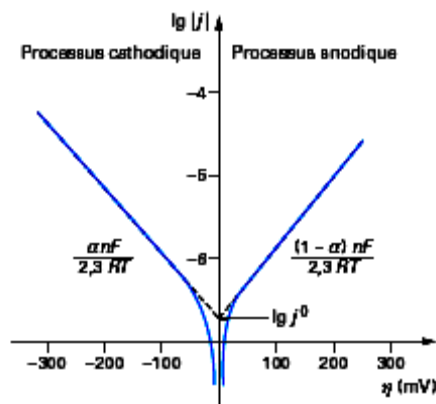
$$\log(j_o) = \log(j^0) + \left( \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right) \quad (2.8)$$

Et

$$\log(-j_c) = \log(j^0) + \left( \frac{-\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right) \quad (2.9)$$

Avec respectivement  $j_a$  et  $j_c$  les densités de courant d'oxydation et de réduction.

Ces expressions sont intéressantes d'un point de vue expérimental car elles permettent de déterminer les constantes  $j_0$ ,  $k_0$  et  $\alpha$  comme le montre la (figure 2.2)



**Figure 2-2** Détermination expérimentale des constantes cinétiques  $j_0$  et  $\alpha$  en utilisant la relation de Tafel [27].

La résistance de transfert de charge peut être calculée pour des surtensions  $\eta$  très faibles car la relation de Butler-Volmer se simplifie :

$$j = j^0 \left( \frac{nF}{RT} \right) \eta \quad (2.10)$$

Où le terme  $j^0 \left( \frac{R.T}{n.F} \right) \frac{1}{j^0}$  est la résistance de transfert de charge au potentiel d'équilibre,

$R_{tc}$  et dont la valeur est :

$$R_{tc} = \frac{R.T}{n^2 n^2 . F^2 . k^0 . c_{red}^{sol} c_{OX}^{sol(1-\alpha)}} \quad (2.11)$$

## 2.6. Transfert et transport de matière :

Que ce soit dans la matière solide ou la matière liquide, il est nécessaire pour étudier le transport et le transfert de matière de considérer les 3 modes suivants :

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

La migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;

La convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution).

Rappelons que dans notre cas, nous nous sommes toujours placés en solution saturée ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes et donc que nous minimisons le mode de convection. Nous ne considérerons donc dans ce paragraphe que le transfert de charge dû à la diffusion.

Quel que soit le système, la diffusion obéit aux lois de Fick qui lient le flux au gradient de la concentration et la variation du profil de la concentration au cours du temps.

• Première équation de Fick : elle permet d'effectuer le bilan de matière sur un plan parallèle à la surface de l'électrode et situé à une distance  $x$  de celle-ci :

$$\Phi = - D . \text{grad}(c) = - D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (2.12)$$

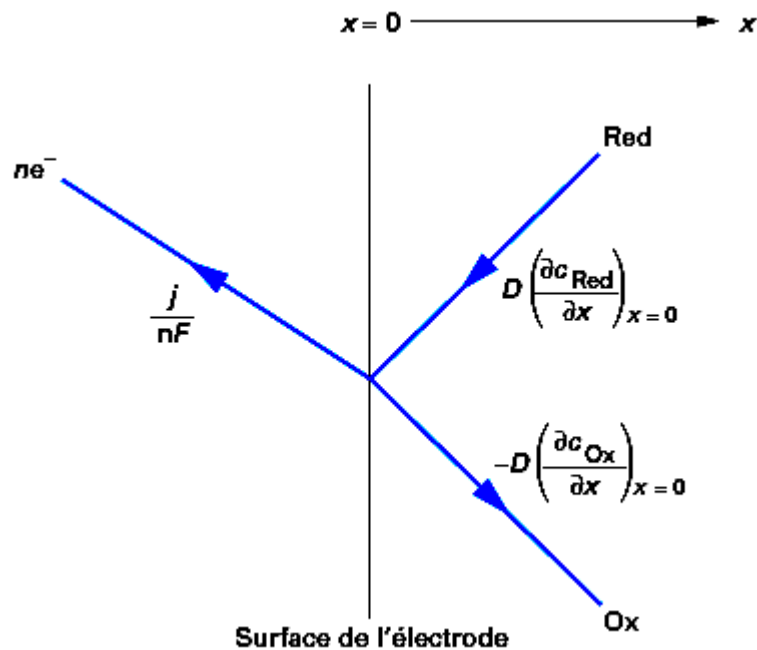
Avec  $D$  (cm<sup>2</sup>/s) coefficient de diffusion de l'espèce électroactives,  $\Phi$  (mol/cm<sup>2</sup>/s) flux de l'espèce électroactive à la concentration  $c$  en solution.

A l'interface électrode/électrolyte la condition de conversion Ox/Red s'accompagne d'un courant de conduction électrique (figure 2.3) :

$$-D_{Ox} = \left( \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{Red} \left( \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{j}{nF} \quad (2.13)$$

• Seconde équation de Fick : elle permet de déterminer la variation de la concentration de l'espèce considérée dans l'espace et dans le temps :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.14)$$



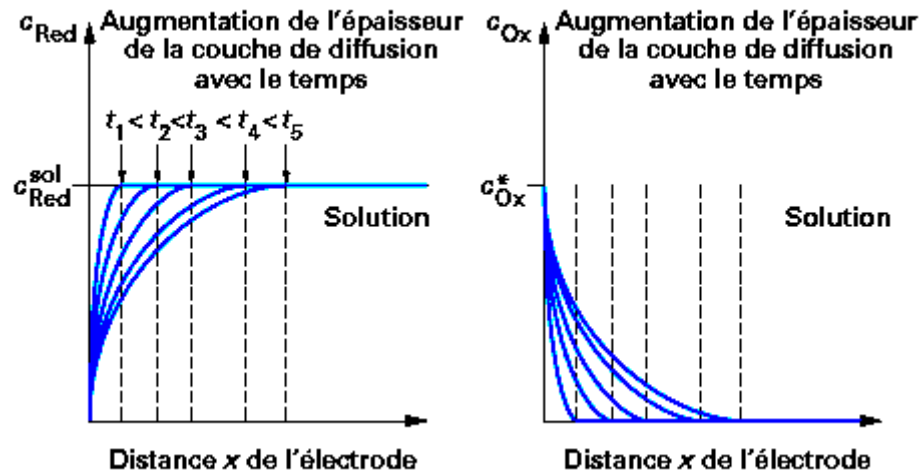
**Figure 2-3** Représentation schématique de l'égalité des flux à la surface de l'électrode. [27]

Pour résoudre cette équation il est nécessaire de connaître les conditions aux limites.

Ainsi :

- à  $t = 0$  (moment où l'on ferme le circuit), l'électrolyse n'étant pas commencée,  $c(x, 0) = c_{sol}$  que l'on prenne les oxydants ou les réducteurs.

- quand le circuit est fermé, le potentiel appliqué permet la consommation ou la production de substance près de l'électrode et donc il y a apparition d'un gradient qui modifie le profil de concentration et qui donne naissance au phénomène de diffusion pure (figure 2.4).



**Figure 2-4** Profil de concentration des espèces Red et Ox au cours de la réaction

Red – ne → Ox (ou Red est présent seul en solution) en fonction de la distance  $x$  de l'électrode, à un potentiel où la substance est consommée par une électrolyse en régime de diffusion pure. [27]

L'intégration de la deuxième loi de Fick, nous donne le profil de concentration et nous permet d'obtenir la concentration de substance à l'électrode considérée. Le calcul du courant s'en déduit ainsi et les expressions de  $c$  et  $j$  sont donnés par les expressions suivantes :

$$c_{\text{Red}}^* = c_{\text{Red}}^{\text{sol}} - \frac{1}{n \cdot F \cdot (D_{\text{Red}} \cdot \pi)^{1/2}} + \int_0^t \frac{j(\tau)}{(t - \tau)^{1/2}} \quad (2.15)$$

$$j_a(t) = \frac{n \cdot F \cdot c_{\text{Red}}^{\text{sol}} \cdot D_{\text{Red}}}{n \cdot F \cdot (D_{\text{Red}} \cdot \pi)^{1/2}} \quad (2.16)$$

La relation (16) est connue sous la relation de Cottrell et est obtenue pour des surtensions élevés. [26, 27, 28]

## 2.7. Voltampérométrie :

Dans ce qui suit, afin d'analyser les caractéristiques expérimentales obtenus sur nos systèmes, nous rappellerons simplement les expressions donnant les courants en régime de diffusion pure dans les

trois cas qu'il est possible de rencontrer suivant les conditions opératoires que nous adopterons : système rapide, lent et quasi-rapide.

### 2.7.1. Système rapide :

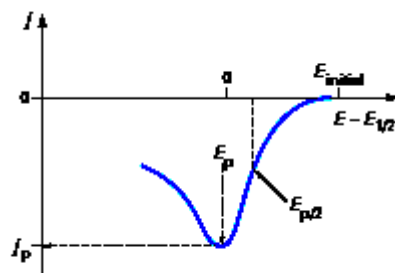
Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Le profil de concentration est donné par l'équation (13) et, après intégration, la densité de courant suit la loi suivante :

$$j = -n \cdot F \cdot C_{Ox}^{sol} \cdot (\pi \cdot D_{Ox})^{1/2} \left( \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V \right)^{1/2} \cdot \chi(\sigma \cdot t) \quad (2.17)$$

Où  $\chi(\sigma \cdot t)$  est une fonction de E, calculée numériquement pour certaines valeurs de

$(E - E_{1/2})$  et  $\sigma = v$  avec  $E_{1/2}$  le potentiel de demi-vague telle que représentait sur la (figure 2.5) La densité de courant j sera exprimée en A/cm<sup>2</sup> si D est exprimé en cm<sup>2</sup>/s, v en V/s et la concentration c en mol/cm<sup>3</sup>, à 25°C.

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



**Figure 2-5** Courbe courant-potentiel théorique pour une réaction rapide  $Ox + ne \leftrightarrow Red$  en régime de diffusion pure. [24]

### 2.7.2. Système lent :

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

$$j = -n \cdot F \cdot C_{Ox}^{SOL} \cdot (\pi \cdot D_{Ox})^{1/2} \left( \left( \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \right) \cdot V \right)^{1/2} \cdot \chi \left( \left( \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \right) \sigma \cdot t \right) \quad (2.18)$$

### 2.7.3. Système quasi-rapide :

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

$$j = -n \cdot F \cdot C_{Ox}^{SOL} \cdot (\pi \cdot D_{Ox})^{1/2} \left( \left( \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \right) \cdot V \right)^{1/2} \cdot \Psi(E) \quad (2.19)$$

Où  $\psi$  est une fonction tabulée pour différentes valeurs de  $(E - E_{1/2})$ .

A partir de ces expressions, on constate que, suivant la vitesse de balayage que l'on adopte pour appliquer les potentiels, on se trouve dans un système ou dans un autre. Il sera donc important dans le tracé des voltampérogrammes expérimentaux de bien appréhender ce paramètre de vitesse.[29]

## 2.8. Voltampérométrie cyclique :

### 2.8.1. Principe :

La Voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (2.20)$$

D'où :

E : potentiel de l'électrode indicatrice (volt).

$E_i$  : potentiel initial appliqué à l'électrode.

$v$  : Vitesse de balayage,  $v = dE/dt$  (v/s).

$t$  : Temps (s).

Le principe général de la Voltampérométrie 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 un balayage de potentiel.

Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

La Voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs ont représenté par la figure I.6.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

$i_{pa}$ ,  $i_{pc}$  : courant des pics anodique et cathodique.

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

$E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$  : les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

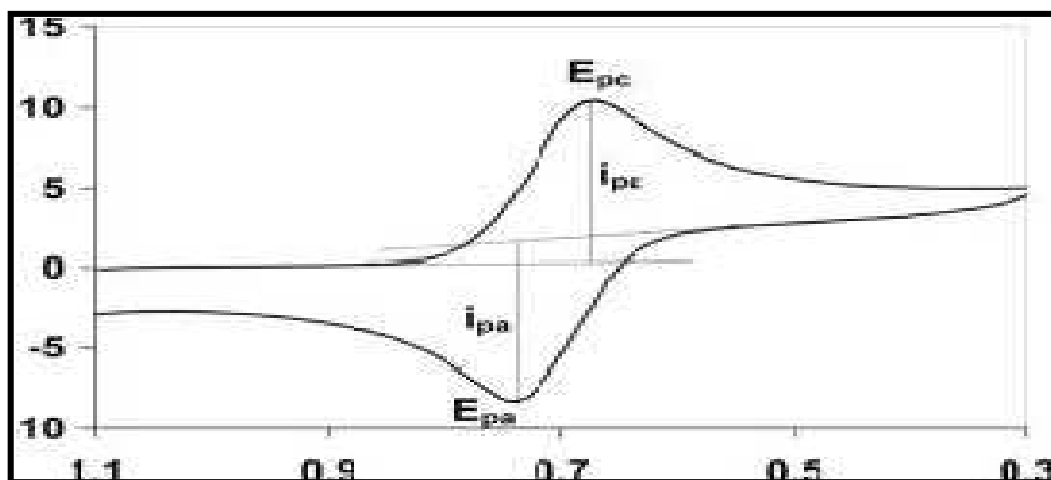


Figure 2-6 L'allure de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

## 2.8.2. Expression mathématique du courant et du potentiel de pic :

### 2.8.2.1. Dans le cas transfert de charge rapide (réversible) :



Le courant de pic est donné par l'expression suivante

$$I_p = 0.269 A \cdot n D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (2.22)$$

Le potentiel de pic est donné par :

$$E_p = E_p/2 + 0.029 / n^{1/2} \quad (2.23)$$

La différence des potentiels de pic d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059 / n \text{ (V) à } 25 \text{ C}^\circ \quad (2.24)$$

### 2.8.2.2. Cas d'un transfert de charge semi rapide (quasi réversible).

Le courant de pic est donné par :

$$I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D \cdot C \cdot K \cdot v \cdot R \quad (2.25)$$

### 2.8.2.3. Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible).

L'expression de courant devient :

$$I_p = 0.299 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D \cdot C \cdot v \cdot R \quad (2.26)$$

D'où:

$K_s$  : Constante de vitesse.

$\alpha$ : Coefficient de transfert apparent de la réaction.

$D_R$  : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$C_R$  : Concentration de l'espèce régissant au sein de l'électrolyte ( $\text{mole}/\text{cm}^3$ ).

$v$  : vitesse de balayage ( $\text{V}/\text{s}$ ).

$A$  : surface d'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

$n$  : Nombre totale d'électron échangés.

$I_p$  : Intensité de courant du pic (A).

### 2.8.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes, électrochimiques :

L'étude des variations du courant et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage [ $I_p=f(v^{1/2})$ ] et  $E_p=f(\log(v))$  peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

Si  $I_p=f(v^{1/2})$  est une droite, la réaction est régie uniquement par diffusion.

Si  $I_p=f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une absorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe de vitesse de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

Si  $E_p=f[\log(v)]$  est une droite :

De pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.

De pente différente de zéro et égale à  $30/n\alpha$  (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.

Si  $E_p=f[\log(v)]$  est une courbe et  $I_p=f(v^{1/2})$  est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide. On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

### 2.8.4. Les avantages de la Voltampérométrie cyclique :

Parmi les principaux avantages de cette méthode on peut citer :

l'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode.

L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faible concentration.

La possibilité de stopper une réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes.

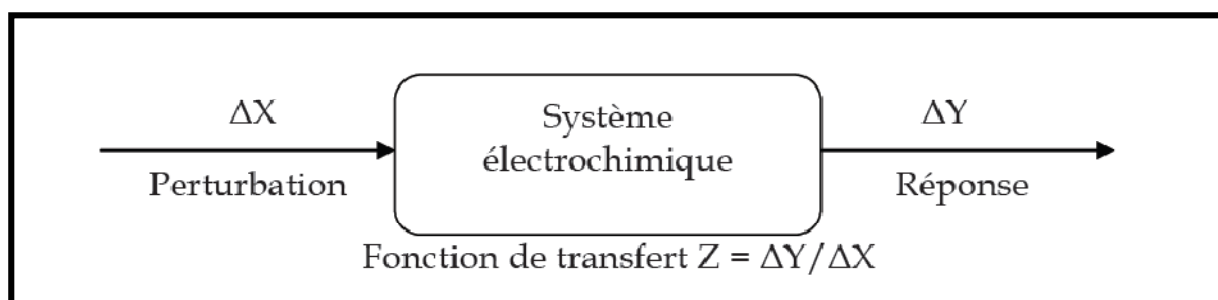
La rapidité des mesures. [30]

## 2.9. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion. Elle a donc souvent été utilisée lors d'études portant sur la corrosion des bronzes dans différents milieux.

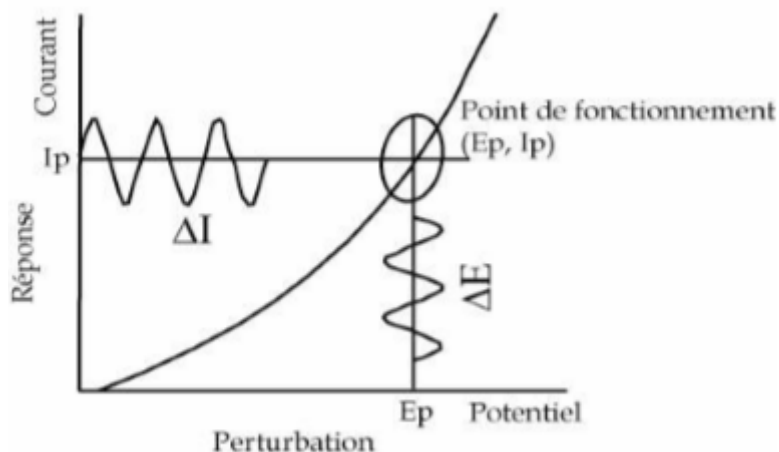
### 2.9.1. Principe

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation  $2\pi f$ , par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté  $Z(2\pi f)$ , qui dépend de la pulsation  $2\pi f$ . (Figure 2.7)



**Figure 2-7** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence  $f$  du potentiel sinusoïdal. (Figure 2.8).



**Figure 2-8** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(2\pi f)$  sont couramment utilisées:

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire  $-\text{Im } Z(2\pi f)$  en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert  $\text{Re } Z(2\pi f)$ . Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.

- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert  $\ln [Z(2\pi f)]$  ainsi que la phase  $\phi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\ln(f)$ .

Seule la représentation dans le plan de Nyquist a ici été utilisée. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et lorsque les processus opérant à l'interface

métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

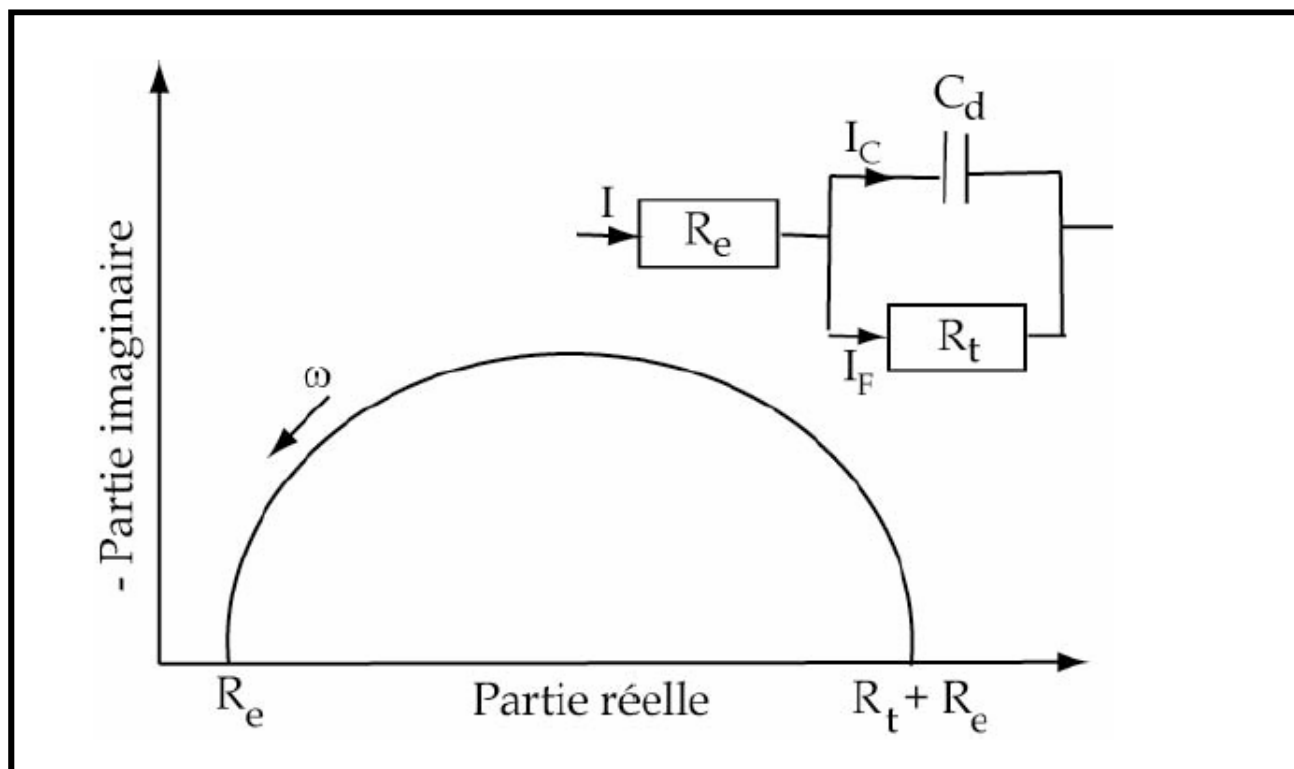
## 2.9.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist

### 2.9.2.1. Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_c$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_c$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure 2.9).



**Figure 2-9** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

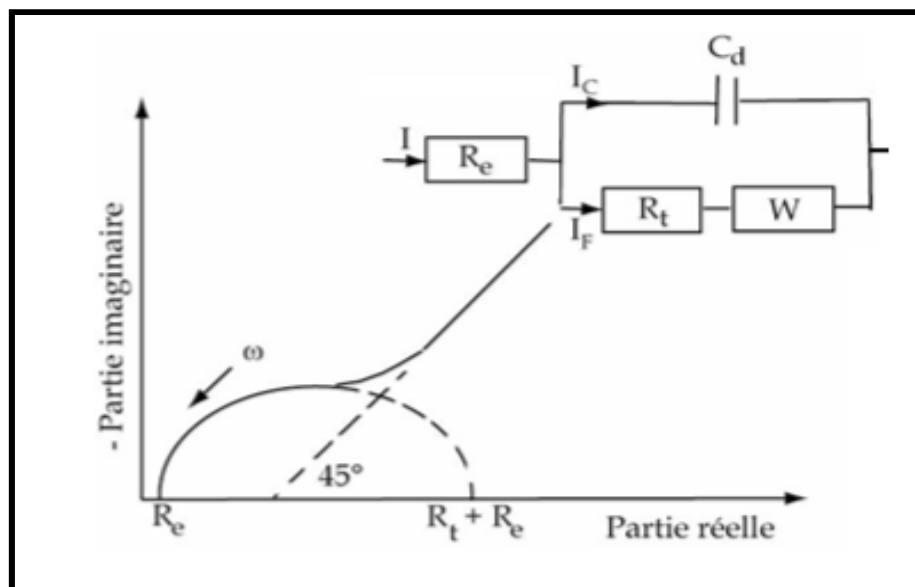
La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de  $R_e$  faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée  $C_d$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charge.

### 2.9.2.2. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie :

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure 2.10), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

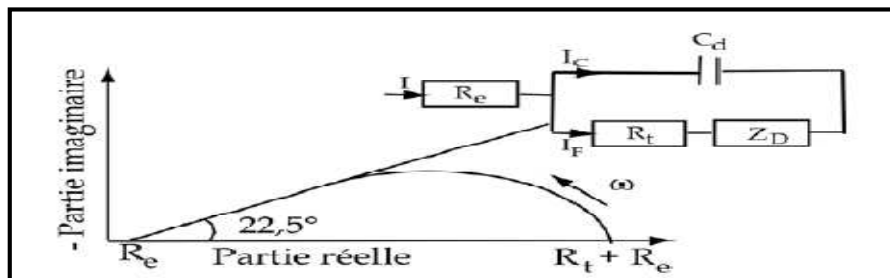
Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche,  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de Warburg  $W$  montée en série avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ .



**Figure 2-10** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.

### 2.9.2.3. *Electrode poreuse*

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de  $22,5^\circ$  avec l'axe des abscisses (figure 2.11).

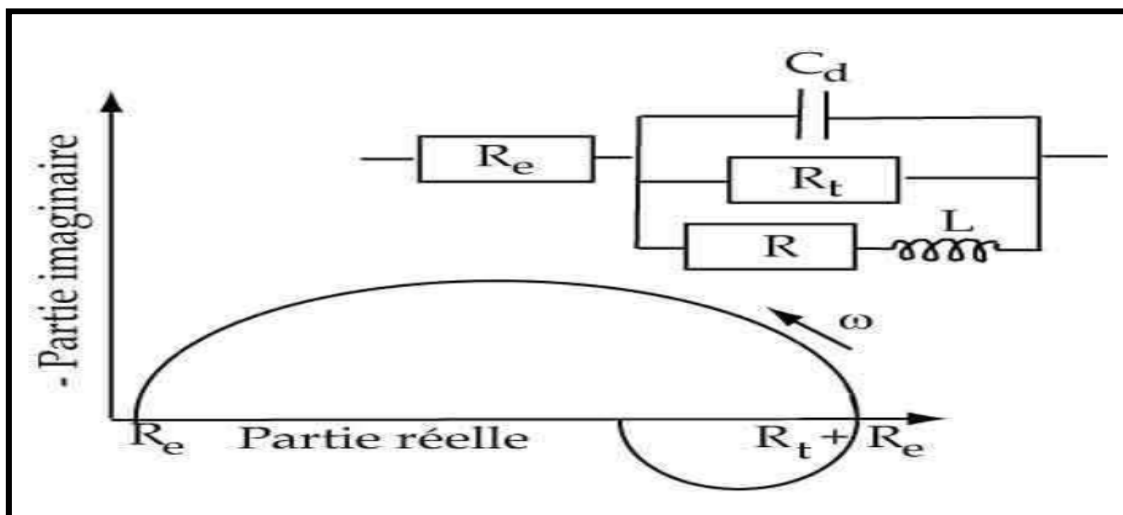


**Figure 2-11** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg  $W$  est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée  $Z_D$ . Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

### 2.9.2.4. *Etape d'adsorption :*

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure 2.12). Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles.



**Figure 2-12** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion. [31]

### 2.9.3. Avantages de la méthode :

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

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

Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

- a) La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- b) L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques. [32]

**2.10. Conclusion :**

Les techniques électrochimiques permettent d'avoir accès aux transports de charges et de particules entre une électrode et une solution. Elles peuvent être utilisées aussi bien pour rechercher des données thermodynamiques sur une réaction, que pour la conception d'un nouveau générateur d'énergie électrique. Elles peuvent être divisées en méthodes à :

Charge statique : le passage de courant entre les électrodes sans chargement de la concentration des espèces dans la cellule électrochimique

Charge dynamique : le passage du courant entre les électrodes entraîné des réactions redox d'en découlent des changements de concentration d'espèces en solution.

Ces méthodes utilisent ce que l'on appelle un potentiostat.

# ***CHAPITRE 3***



# Chapitre 03

## ELABORATION ET CARACTERISATION DU CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE MODIFIE A BASE DE CROWN POUR LA DETECTION DU CADMIUM

### 3.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter, l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation du capteur électrochimique d'or pour la détection des ions de cadmium et le protocole expérimental utilisé.

### 3.2. Montage électrochimique :

Toutes les expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique, la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie sont basées sur le montage expérimental (figure 3.1), Ce dernier est composé d'un potentiostat assisté par un ordinateur, et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes :

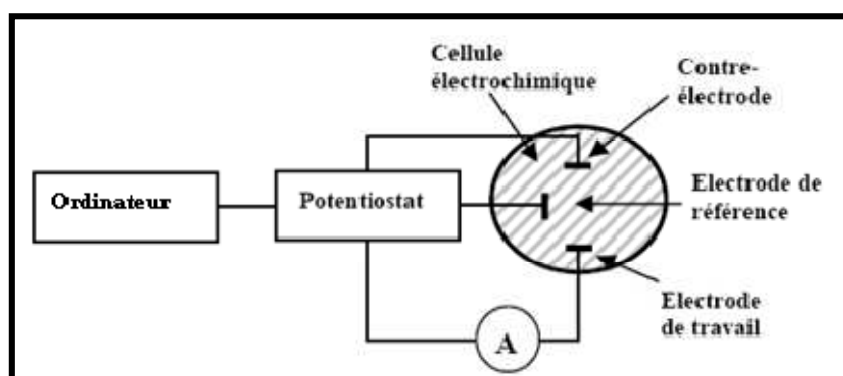


Figure 3-1 Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.

#### 3.2.1. Electrode de travail :

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel.

En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible [33]. Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents, tel que :

A/- Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages).

B/- Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple).

C/- Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemple. L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser.

- **Electrode d'or :**

L'électrode d'or présente des propriétés similaires à celle de l'électrode de platine mais est plus inerte aux potentiels positifs et permet d'atteindre des potentiels un peu plus négatifs que ceux atteints par l'électrode de platine. L'électrodes d'or occupent actuellement une place importante dans le domaine électroanalytique tant pour leur performances électrochimiques en analyse organique et inorganique [34]. Plusieurs chercheurs ont montré que l'électrode d'or peut être utilisée comme un support à un film mince de mercure pour la détermination simultanée du plomb, du cadmium et du cuivre [35, 36].

### 3.2.2. Electrode de référence :

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants.

Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Les valeurs de potentiel de référence  $E_{ref}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales à 0.244V pour l'électrode au calomel (KCl sat) et à 0.197V pour celle au chlorure d'argent (KCl sat) à 25 °C. Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante:  $(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ESC} + (-0.042)$ , les potentiels étant exprimés en volt.

### 3.2.3. Electrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites.

En analyse, ce montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes. Généralement l'électrode auxiliaire est de grande taille par rapport à l'électrode de travail de façon à ne pas limiter le courant traversant le circuit d'électrolyse. Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail.

C'est dans les années 70 qu'est apparu l'intérêt de créer des électrodes modifiées. [37] Le principe des électrodes modifiées consiste à fixer par adsorption ou par liaison covalente des espèces électroactives sur une électrode métallique ou de carbone vitreux. Les électrodes chimiquement modifiées possèdent de multiples applications en électroanalyse et électrocatalyse. [38] Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimum de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Un autre avantage est la sélectivité des électrodes modifiées. En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse. De plus, ces électrodes permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'étape de dépôt. Pendant cette étape d'accumulation, l'espèce cible est préconcentrée dans un petit volume à la surface de l'électrode, ce qui permet de mesurer de très faibles concentrations.

### 3.3. Dispositif et Produits utilisé :

Les mesures électrochimiques réalisées au cours de ce travail font appel à un montage potentiostatique à trois électrodes, Il comprend une électrode de travail (or), une électrode auxiliaire et une électrode de référence. Elles sont reliées à la cellule électrochimique.

#### 3.3.1. Potentiostat (galvanostat) :

Est un appareil électronique destiné à l'étude des phénomènes électrochimique (mesure la différence de potentiel entre les électrodes) à laide un logiciel de travail Ec-Lab. (Biologic VSP) (figure 3.2).



.Figure 3-2 potentiostat/galvanostat.

### 3.3.2. Micro-ordinateur :

Les données calculées auparavant sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur où elles seront acquises et traitées par un logiciel (Ec-Lab) installé sur ce dernier.

### 3.3.3. Cellule électrochimique :

La plus part des expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique, la voltamétrie cyclique sont réalisées dans une cellule électrochimique en verre pyrex munie d'un couvercle à quatre orifices permettant le passage des électrodes (une électrode de travail (WE), une électrode de référence(RE) et une contre-électrode (figure 3.3)) et orifice d'injection. Notre cellule a une capacité volumique de 25 ml. Ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse.



**Figure 3-3** Cellule électrochimique.

### 3.3.4. Electrode :

On définit l'électrode comme tout conducteur de première classe (métal) plonge dans conducteur de seconde classe (solution électrolyte).

Nous avons utilisé trois types d'électrodes:

#### 3.3.4.1. *Electrode de travail ou de détection :*

Sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer, L'électrode de travail utilisé pour notre expérience électrochimique est une plaque en or (figure 3.4). Avant toute manipulation électrochimique, les électrodes sont polies, rincées.



**Figure 3-4** Electrode de travail.

#### *a. Prétraitement de l'électrode de travail :*

L'électrode de travail est une plaque en or qui a subi un traitement préalable. Ce traitement est divisé en deux étapes:

1<sup>ère</sup> étape: La première étape de préparation de l'électrode d'or est un polissage par un papier abrasif, qui permet un renouvellement complet et efficace de la surface de l'électrode.

2<sup>ème</sup> étape: Nettoyage de la plaque en or Le but de ce nettoyage est d'éliminer les impuretés contenues dans la plaque d'or. Ce nettoyage consiste à plonger la plaque d'or dans l'acétone pendant 10min et la mettre en agitation dans l'ultrason. Cette plaque est plongée dans une solution de Piranha ( $1/3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2/3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 4 min, puis rincée abondamment à l'eau distillé et à l'éthanol.

### 3.3.4.2. *Électrode auxiliaire ou contre-électrode :*

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

Dans notre cas, nous avons utilisé un fil de platine (figure3.5).



**Figure 3-5** La contre électrode.

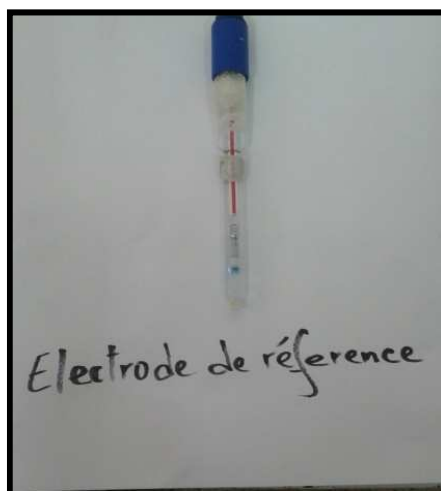
### 3.3.4.3. *Electrode de référence :*

Dont le potentiel est constant et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail, pour les solutions aqueuses, il y a deux types d'électrodes de référence :

Une électrode au calomel à KCl sature ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ).

Une électrode au chlorure d'argent a KCl ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).

Dans une partie de notre travail on a utilisé une électrode au chlorure d'argent (figure3.6).



**Figure 3-6** Electrode de référence.

### 3.3.5. Produits chimiques utilisés:

Dans toute notre étude, pour élaborer capteur électrochimique pour la détection de cadmium dans un milieu aqueux, nous avons utilisé :

- ✓ Solution électrolytique (solution tampon PH=2.6)

Phosphate dibasic dihydraté ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  M=177.99g/mol).

citrate de sodium tribasic( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  M=294.10g/mol).

- ✓ La membrane (PVC, THF, DBP, Crown) :

Polymère: PVC (polyvinyle chlorure).

Plastifiant: DBP (dibutyl phtalate) 99 %

Solvants: THF (tetrahydrofuranne).

Ionophore: crown (Benz 18 crown 6crown ether).

- ✓ Analyte : Cadmium chloride hemi pentahydrate ( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  M=228.36g/mol).

### 3.3.6. Le matériel :

Le matériel utilisé dans ce travail est :

Un agitateur qui permet l'homogénéisation des solutions.

Un pH mètre dont l'utilité est nécessaire du fait que le caractère acido- basique.

Une balance analytique électronique.

Potentiostat (galvanostat).

Un micro-ordinateur.

Une cellule électrochimique.

### 3.3.7. La membrane :

#### 3.3.7.1. *Composition de membrane :*

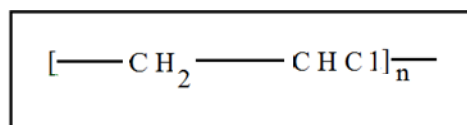
La détection des cations, anions est habituellement basée sur des membranes organiques. Ces membranes ionosensibles sont généralement préparés à partir d'un mélange de polymère de haute masse moléculaire ; d'un plastifiant / photo initiateur ; d'un ionophore et d'un sel lipophile dissous dans un solvant organique. Le polymère sert de matrice pour la membrane sensible, le plastificateur assure un milieu favorable pour les composants électroactifs, l'ionophore et le sel lipophile contrôlent la sensibilité aux ions et l'impédance de la membrane.

La membrane de notre travail est composée de trois composantes principales : Polymère (Polyvinyle chlorure), plastifiant (dibutylphtalate), solvants (tetrahydrofuranne) ionophore (Benz 18 crown 6crown ether).

#### *a. Le polychlorure de vinyle(PVC) :*

Dont le symbole international PVC, composés de carbone, d'hydrogène et de chlore.

Le polychlorure de vinyle a la forme chimique suivante:



n: le nombre de répétition de monomère.

Le chlorure de polyvinyle est un polymère thermoplastique, connu généralement sous le nom PVC, de formule  $-(CH_2-CHCl)_n-$ , il est obtenu par polymérisation des monomère de chlorure de vinyle,  $CH_2=Cl$ , Il est très soluble dans le THF.

**Les propriétés de pvc:**

Poudre blanche.

Inodore.

Matière thermoplastique.

Densité entre 1.2 à 1.3 g/cm<sup>3</sup>.

Température de fusion 180°C°.

Polymère amorphe de masse moléculaire élevée.

Le pvc constituer de longue chaîne.

La cohésion des atomes assurée par des liaisons fortes.

Fragile au choc à basse température (-10°C°).

Le chauffage provoque la fabrication de double liaison.

**b. Tétrahydrofurane (THF):**

Il est un composé organique hétérocyclique, c'est l'une des éthers les plus polaire utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne, il a une température d'ébullition plus grand que la plupart des éthers.

On peut obtenir par déshydratation du butane -1,4-diol. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau.

THF est utilisée comme solvant ou comme monomère dans le cas de polymériser pour former le polyéther.

**Les propriétés de THF :**

Propriétés physicochimique de THF:

Nomenclature : THF.

Apparence : Liquide incolore.

Densité :  $889\text{Kg/m}^3$

Formule :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Point d'ébullition :  $66^\circ\text{C}$

Masse molaire :  $72.11\text{g/mol}$

Point de fusion :  $-108.4^\circ\text{C}$

***c. Le phtalate de dibutyle (DBP) :***

Est un composé organique qui consiste en l'ester n-butylique de l'acide phtalique .Il est souvent utilisé comme plastifiant.

**Les propriétés de DBP :**

Formule chimique :  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ .

Masse molaire :  $278.3435\text{g/mol}$ .

T° fusion :  $-35^\circ\text{C}$ .

T°ébullition :  $340^\circ\text{C}$ .

***d. Éther 18-couronne-6 ou 18-C-6 :***

Est un composé organique de formule chimique  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6$  il se présente sous la forme d'un solide hygroscopique cristallisé blanc à bas point de fusion.

Masse molaire =  $264.3158\text{ g/mol}$ .

**3.3.7.2. Préparation de la membrane :**

Pour la détection des ions du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$ , la membrane polymérique est composée d'un ionophore, de PVC et d'un plastifiant (DBP) .la composition de la membrane est comme suite : 1%, 33% et 67%, respectivement. Le mélange polymérique est mis dans 0.75 ml de solvant de THF.

Par la suite le mélange est chauffé à une température de  $80^\circ\text{C}$  pour une durée de 2 à 3 minutes afin d'assurer l'évaporation du solvant et une meilleur viscosité du mélange.

**3.3.7.3. Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode de travail d'or :**

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

Le dip –coating, ou dépôt par trempage-retrait, consiste à immerger le substrat dans une solution contenant le matériau à déposer puis à le ressortir à vitesse constante. Lors du retrait une fine couche de liquide est emportée par le mouvement. Cette fine pellicule sèche au fur et à mesure du retrait pour former le film mince à la surface du substrat. Le dispositif utilisé au laboratoire a été réalisé à façon. Celui-ci est présenté (figure 3.7.). [39]



**Figure 3-7** Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode d'or.

### 3.3.8. Préparation de l'électrolyte (solution tampon phosphate-citrate) :

La composition chimique de la solution électrolytique a été préparée dans un milieu aqueux par deux sels :

35.5g de ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) /L , et 29.4g de ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) /L.

Pour avoir un pH de 2.6, on mélange dans une fiole jaugée 54ml  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 446 ml  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En suite, le volume du mélange est ajusté 1 litre avec de l'eau distillée.

### 3.3.9. Préparation des échantillons :

#### 3.3.9.1. *La solution mère :*

On prépare 100ml de ( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ) de concentration 1M (solution mère), à partir de 22.83g (figure3.8).

#### 3.3.9.2. *Les solutions filles :*

A partir de la solution mère on prépare des solutions filles de  $10^{-1}$  à  $10^{-13}$  par dilution dans une solution tampon de phosphate-citrate à pH 2.6 (figure3.8).



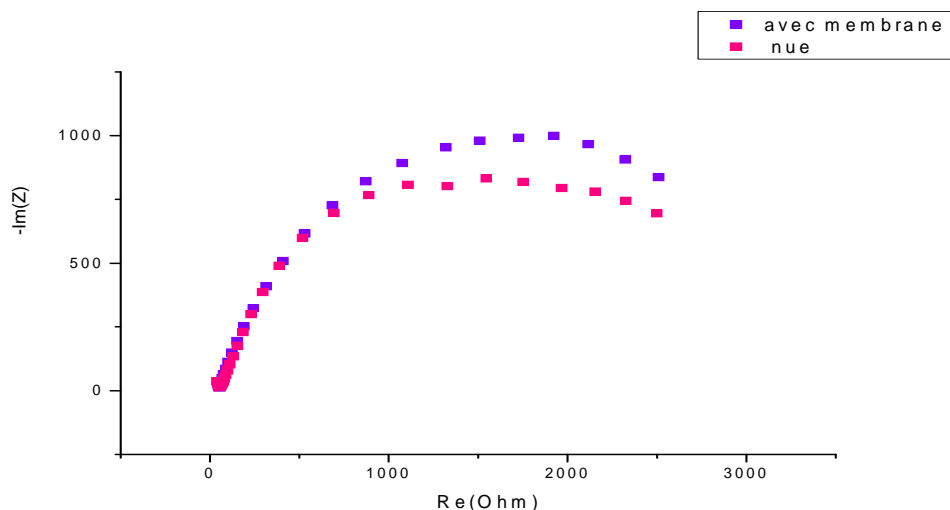
**Figure 3-8** Dilution de chlorure de Cadmium.

### 3.3.10. Réponse du capteur par la méthode spectroscopie d'impédance :

#### 3.3.10.1. *Caractérisation de la membrane polymérique déposée :*

Dans le but de caractériser le capteur d'or modifié, Les spectres d'impédances ont été étudiés pour l'électrode d'or nu et avec membrane (figure 3.9).

La réponse d'électrode modifiée à été réalisé dans une solution tampon dans une gamme de fréquence choisie varie entre 50mhz à 150khz à pH 2.6, qui illustre le phénomène d'échange interpréter par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique.

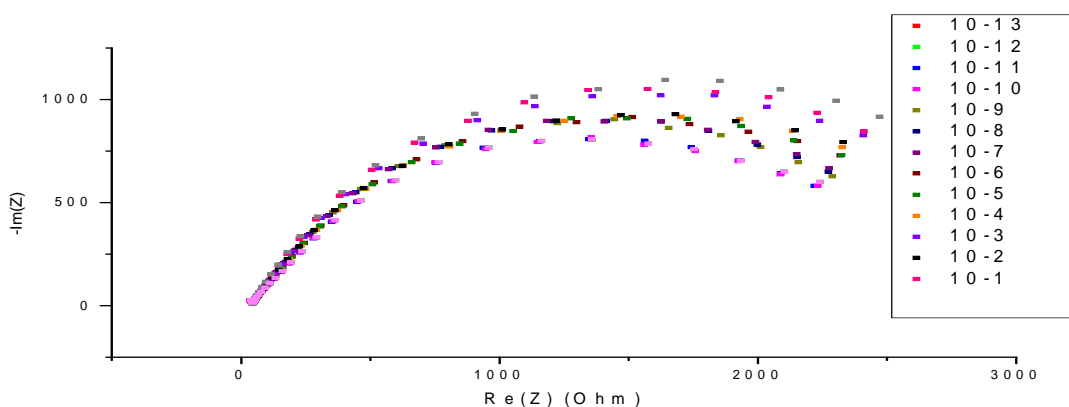


**Figure 3-9** Représentation dans le plan nyquist de l'impédance électrochimique avant l'injection dans la solution tampon phosphate-citrate de pH 2.6.

3.3.10.2. *Détection de l'ion cadmium Cd<sup>2+</sup>* :

La détection des ions de cadmium a été réalisée dans une gamme de concentration de 10<sup>-1</sup> à 10<sup>-13</sup>M et une gamme de fréquence varie de 150KHz à 50 MHz.

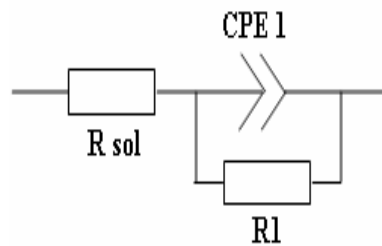
Les résultats obtenus par l'électrode d'or modifiée à base de crown, après l'injection de 20 µl de chlorure de cadmium, sont présentés dans la (figure3.10).



**Figure 3-10** Représentation dans le plan nyquist de l'impédance électrochimique après l'injection de polluant (Cd<sup>2+</sup>) à différente concentration, dans le tampon phosphate-citrate Ph2.6.

On peut diviser ces diagrammes en deux régions distinctes. Dans le domaine des hautes fréquences, on observe la superposition des diagrammes. Par contre dans la deuxième région de basses fréquences, un demi-cercle capacitif plus ou moins bien résolu a été observé. Cette réponse est attribuée au transfert de charge de la double couche.

Les impédances observées peuvent être modélisés par l'utilisation de circuit électrique équivalent qui se présente sous la forme suivante (figure 3.11).



**Figure 3-11** Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance.

Dans le circuit équivalent, chaque élément a une signification physique. La résistance  $R_{sol}$  correspond au décalage sur l'axe des réels entre l'origine et le demi-cercle, c'est la résistance interne de la cellule. Elle est due principalement à la somme des résistances de la solution de mesure et de la membrane.

Le circuit équivalent permet la modélisation de deux processus présent à l'interface membrane - solution : un transfert de charge couplé à un phénomène pseudo-capacitif. Ces processus sont modélisés par une résistance  $R1$  et une CPE1 placé en parallèle.

La résistance  $R1$  dépend de la concentration en ions  $Cd^{2+}$ . Elle diminue lorsque la concentration en ions métallique augmente au cours de l'étalonnage. La CPE 1, quant à elle croit légèrement lorsque la concentration en ions  $Cd^{2+}$  augmente dans la solution de mesure.

Le phénomène apparaissant aux basses fréquences lorsque la solution atteint une concentration en cations métallique de  $10^{-2}$  mol/L et modélisé en ajoutant une CPE en série, au circuit de la figure 3.11.

### 3.3.10.3. *Modélisation et optimisation des circuits équivalents :*

La modélisation des résultats d'impédance a été réalisée par la fonction ZFit du logiciel EC Lab® qui permet de faire une modélisation d'une série de graphe d'impédance, tracés successivement à l'aide d'un circuit électrique équivalent.

#### Les paramètres de ZFit fixés pour la modélisation sont :

- Circuit équivalent:  $R_1+Q_2/ R_2$
- Méthode: Randomize + Levenberg-Marquardt: c'est une méthode de minimisation pour les fonctions non linéaire.
- Randomisé: seulement le premier cycle.
- Arrêt d'ajustement en :  $10^{-3}$  erreur relative.

Les valeurs calculées des différents éléments du circuit modélisant l'interface électrode/solution sont résumées dans le tableau (3.1). La capacité de la double couche a été calculée à partir de la pseudo –capacité (CPE) en utilisant la formule

$$C = Q \times \mathcal{F}^{(\alpha-1)}$$

**Tableau 3-1.** Caractéristiques du capteur.

Concentration M/L	R <sub>1</sub> Ohm	R <sub>2</sub> Ohm	A	$\mathcal{F}$ Hz	$\mathcal{F}^{(\alpha-1)}$	Q F.s <sup>(a-1)</sup>	Capacité F
10 <sup>-1</sup>	25.56	2 825	0.65	3.74	0.63	41.35e-6	2.60 e <sup>-5</sup>
10 <sup>-2</sup>	37.12	2 825	0.64	3.74	0.62	47.44e-6	2.94e <sup>-5</sup>
10 <sup>-3</sup>	34.5	2 855	0.64	3.74	0.62	50.67e-6	3.14e <sup>-5</sup>
10 <sup>-4</sup>	42.54	2 897	0.70	3.74	0.67	75.61e-6	5.06e <sup>-5</sup>
10 <sup>-5</sup>	34.61	2 940	0.66	3.74	0.63	36.88e-6	2.32e <sup>-5</sup>
10 <sup>-6</sup>	39.69	2 965	0.67	3.74	0.64	70.2e-6	4.49 e <sup>-5</sup>
10 <sup>-7</sup>	46.43	3000	0.70	2.53	0.75	65.7e-6	4.92 e <sup>-5</sup>
10 <sup>-8</sup>	40.45	3 020	0.69	1.70	0.84	60.08e-6	5.04 e <sup>-5</sup>
10 <sup>-9</sup>	49.83	3 035	0.71	2.53	0.76	69.21e-6	5.25e <sup>-5</sup>
10 <sup>-10</sup>	52.27	3 045	0.75	1.70	0.87	69e-6	6.00e <sup>-5</sup>
10 <sup>-11</sup>	46.93	3 045	0.71	1.70	0.85	69.93e-6	5.94e <sup>-5</sup>
10 <sup>-12</sup>	50.38	3 045	0.78	2.53	0.81	65.31e-6	5.29e <sup>-5</sup>
10 <sup>-13</sup>	55.97	3 045	0.81	2.53	0.83	70.44e-6	5.84e <sup>-5</sup>

Tel que :

$R_1$  : résistance de la solution

$R_2$ : résistance du transfert de charge

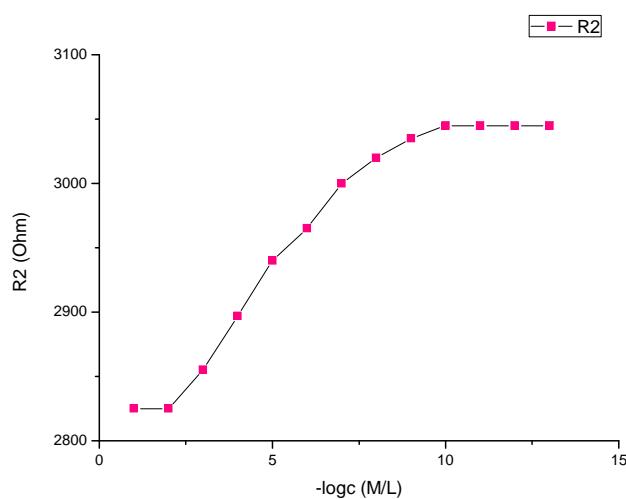
$\alpha$  :  $a_2$

$C$  : capacité de CPE

D'après le tableau (3.1) les valeurs calculées de la capacité sont de l'ordre de 30  $\mu\text{F}$ .

Ces résultats sont proches de ceux recommandés pour les capteurs polymériques.

On trace la courbe d'étalonnage  $R_2$  en fonction de  $-\log C$  (figure 3.12).



**Figure 3-12** Courbe d'étalonnage pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans la solution tampon phosphate-citrate Ph2.6.

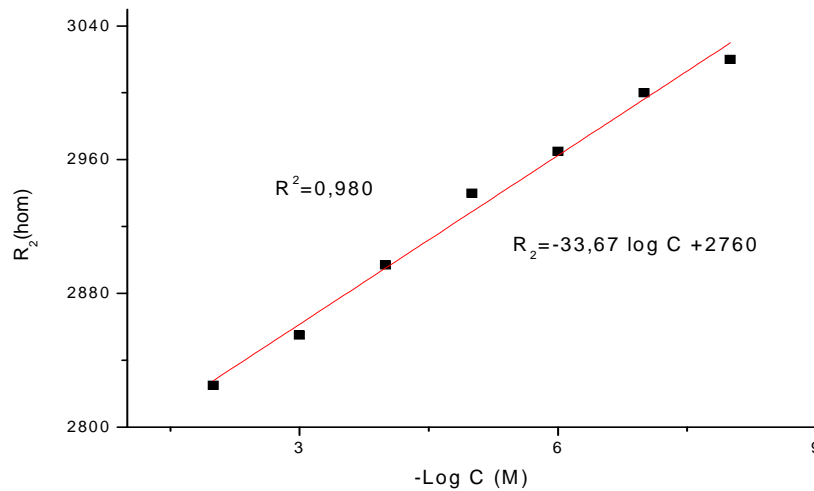
#### 3.3.10.4. *Les caractéristiques du capteur :*

Les valeurs de partie linéaire dans la courbe d'étalonnage obtiennent dans (Tableau 3.2)

**Tableau 3.2** la partie linéaire

$-\log c$ M/L	$R_2$ Ohm
2	2825
3	2855
4	2897
5	2940
6	2965
7	3000
8	3020

La courbe suivante résume les caractéristiques d'un capteur d'or pour la détection du  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Figure 3-13** Les caractéristiques de capteur d'or modifié par membrane.

La partie linéaire de la courbe d'étalonnage s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = ax + b$$

Tel que :

Y :  $R_2$  (Transfert de charge)

X :  $\log C$

b :  $y_0$ .

a : la pente

Donc :  $R_2 = 33,76 \log C + 2760$

La zone linéaire a été validée pour le Cadmium dans la gamme de concentration  $10^{-8}$  à  $10^{-2}$ .

La sensibilité est un paramètre important pour les limites de détection basses. Typiquement une sensibilité plus élevée se traduira par une limite de détection inférieure. La sensibilité se traduit par la pente de courbe module de  $R_2$  en fonction de la concentration injectée de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  figure (3.13), à partir de la courbe d'étalonnage la sensibilité de  $\text{Cd}^{+2}$  est 33.67 Ohm/decade.

La limite de détection est déterminée à partir de la courbe de la résistance de transfert de charge en fonction  $-\log C$  est  $10^{-8}$ .

### **3.4. Conclusion :**

Ce travail proposé pour réaliser un capteur électrochimique d'or pour la détection d'ion de cadmium.

Les mesures d'impédances électrochimiques constituent un outil performant comme moyen de transduction pour la détection de cadmium  $\text{Cd}^{2+}$ . Elles offrent une excellente sensibilité et permettent la détermination dans la gamme de concentration  $10^{-8}$  à  $10^{-2}$ .

L'immobilisation d'éther couronne dans une membrane en PVC permet de détecter les ions de cadmium  $\text{Cd}^{2+}$ .

***CONCLUSION***  
***GENERALE***

---

---

# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

---

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la conception et la réalisation de capteur électrochimique d'or modifiée par le dépôt de membrane polymérique incorporant le crown comme ionophore destinée des ions de cadmium dans des solutions aqueuses. Le capteur élaboré a été caractérisé par les méthodes électrochimiques transitoires (polymère électro-conducteur) comme l'élément sensible.

Ce travail rentre dans le cadre de l'application des techniques spectroscopiques à l'analyse des éléments traces métalliques existant dans les différentes matrices naturelles, aussi été utilisée pour la mise en évidence des éléments se trouvant à des concentrations de l'ordre  $10^{-13}$ .

Pour notre travail la détection des ions de cadmium ont été réalisée dans une gamme de concentration de  $10^{-13}$  à  $10^{-1}$ M et une gamme de fréquence varie de 50 mhz à 150Khz

La réponse du capteur modifié après l'injection de 20  $\mu$ L de chlorure de cadmium pour chaque concentration illustre le phénomène d'échange interprétant les résultats obtenus.

A travers les spectres d'impédances électrochimiques, le capteur d'or modifié à base de crown montre une bonne sensibilité de 33.67 Ohm/decade, une basse limite de détection de  $10^{-8}$ M et une large gamme de linéarité entre  $10^{-8}$  et  $10^{-2}$  M.

Cette technique permet l'étude des mécanismes interfaciaux complexes, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. Malgré tout, l'interprétation des résultats n'est pas toujours aisée. Elle demande une bonne compréhension des phénomènes physiques pouvant se produire et de leurs expressions en termes d'impédance sur tout le domaine de fréquence.

# ***ANNEXE***



## Annexe A- l'optimisation Zfit :

A prés l'optimisation Zfit nous obtenons les résultats suivants :

Z fit Analysis (05/18/16 12:47) pour concentration $10^{-1}$

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/R2$$

$$R1 = 25,56 \text{ Ohm}$$

$$Q2 = 41,35e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

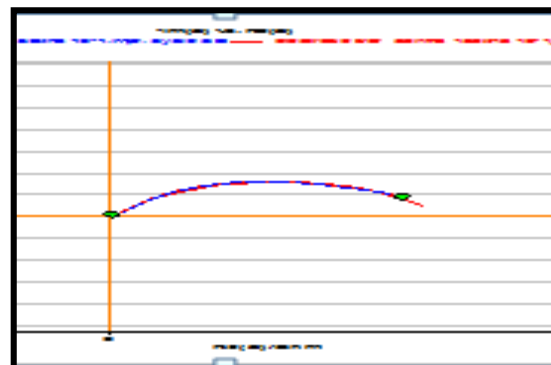
$$a2 = 0,659 \ 9$$

$$R2 = 2 \ 825 \text{ Ohm}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

randomize: first cycle only

stop Randomize on: 20000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 14:09) pour concentration $10^{-2}$

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/R2$$

$$R1 = 37,12 \text{ Ohm}$$

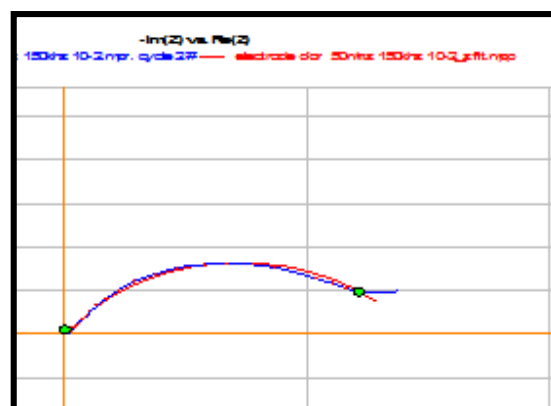
$$Q2 = 47,44e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,669 \ 1$$

$$R2 = 2 \ 825 \text{ Ohm}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 22:30) pour concentration $10^{-3}$

Equivalent circuit:

$$R1+Q2/R2$$

$$R1 = 34,5 \text{ Ohm}$$

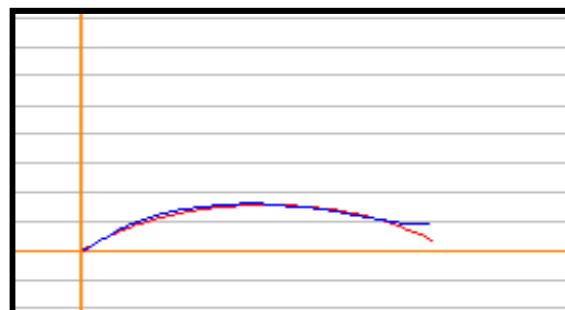
$$Q2 = 50,67e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,642 \ 5$$

$$R2 = 2 \ 855 \text{ Ohm}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 19:47) pour concentration  $10^{-4}$

$R1+Q2/R2$

$R1 = 42,54 \text{ Ohm}$

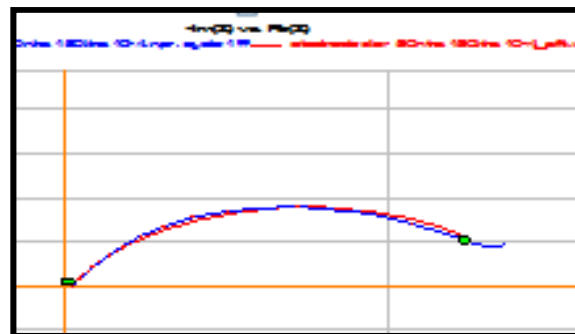
$Q2 = 75,61e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$

$a2 = 0,704$

$R2 = 2\,897 \text{ Ohm}$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 19:57) pour concentration  $10^{-5}$

Equivalent circuit:

$R1+Q2/R2$

$R1 = 34,61 \text{ Ohm}$

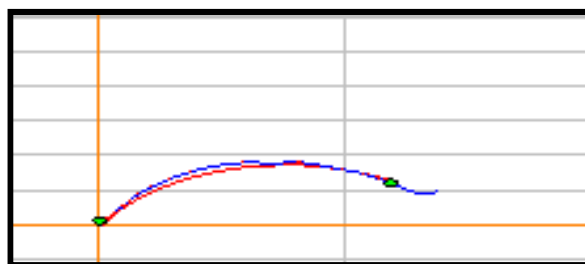
$Q2 = 36,88e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$

$a2 = 0,668\,8$

$R2 = 2\,940 \text{ Ohm}$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 20:07) pour concentration  $10^{-6}$

Equivalent circuit:

$R1+Q2/R2$

$R1 = 39,69 \text{ Ohm}$

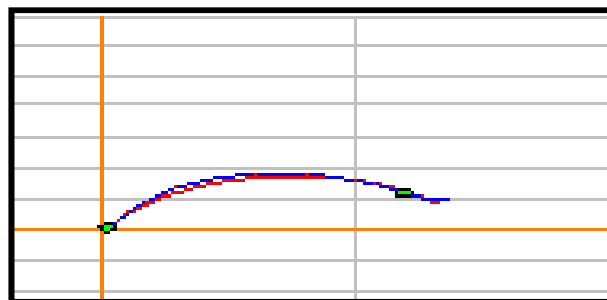
$Q2 = 70,2e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$

$a2 = 0,670\,9$

$R2 = 2\,965 \text{ Ohm}$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 18:12) pour concentration  $10^{-7}$

Equivalent circuit:

$R1+Q2/R2$

$R1 = 46,43 \text{ Ohm}$

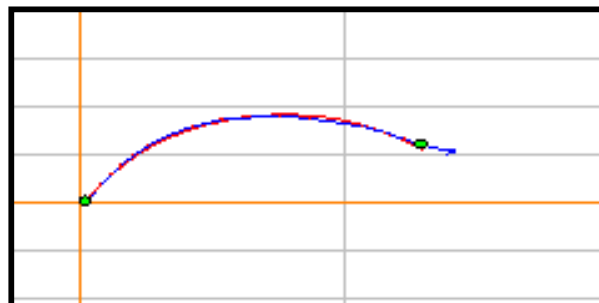
$Q2 = 65,7e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$

$a2 = 0,704\,3$

$R2 = 3e3 \text{ Ohm}$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 20:11) pour concentration  $10^{-8}$

Equivalent circuit:

$R1+Q2/R2$

$R1 = 40,45 \text{ Ohm}$

$Q2 = 60,08e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$

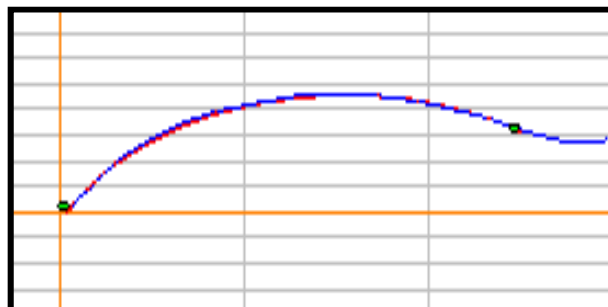
$a2 = 0,696 \text{ 5}$

$R2 = 3 \text{ 020 Ohm}$

select: current cycle(s)

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 18:22) pour concentration  $10^{-9}$

Equivalent circuit:

$R1+Q2/R2$

$R1 = 49,83 \text{ Ohm}$

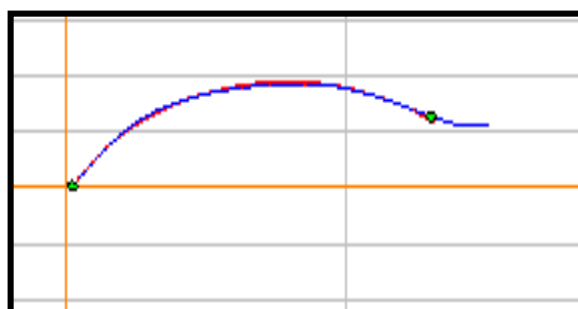
$Q2 = 69,21e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$

$a2 = 0,712 \text{ 5}$

$R2 = 3 \text{ 035 Ohm}$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 18:26) pour concentration  $10^{-10}$

Equivalent circuit:

$R1+Q2/R2$

$R1 = 52,27 \text{ Ohm}$

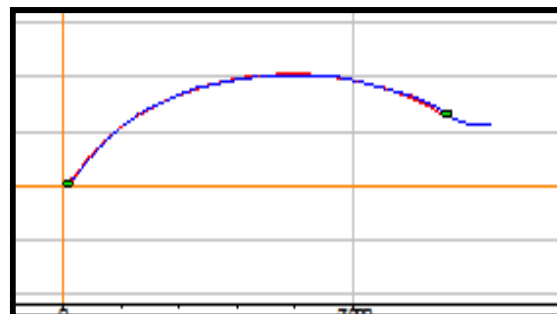
$Q2 = 69e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$

$a2 = 0,759 \text{ 9}$

$R2 = 3 \text{ 045 Ohm}$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 18:30) pour concentration  $10^{-11}$

Equivalent circuit:

$$R1 + Q2/R2$$

$$R1 = 46,93 \text{ Ohm}$$

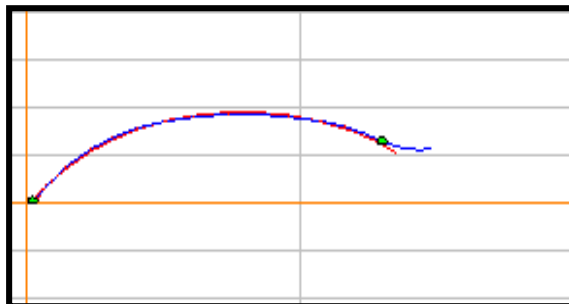
$$Q2 = 69,93e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,7199$$

$$R2 = 3\,045 \text{ Ohm}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 18:45) pour concentration  $10^{-12}$

Equivalent circuit:

$$R1 + Q2/R2$$

$$R1 = 50,38 \text{ Ohm}$$

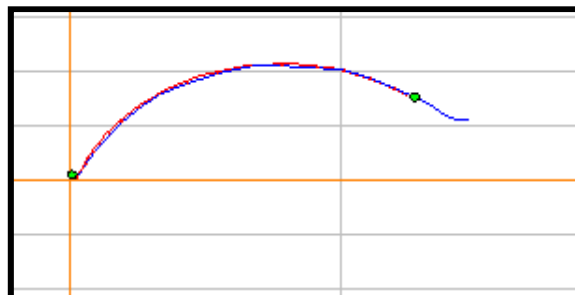
$$Q2 = 65,31e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,782\,9$$

$$R2 = 3\,045 \text{ Ohm}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



Z fit Analysis (05/18/16 18:57) pour concentration  $10^{-13}$

Equivalent circuit:

$$R1 + Q2/R2$$

$$R1 = 55,97 \text{ Ohm}$$

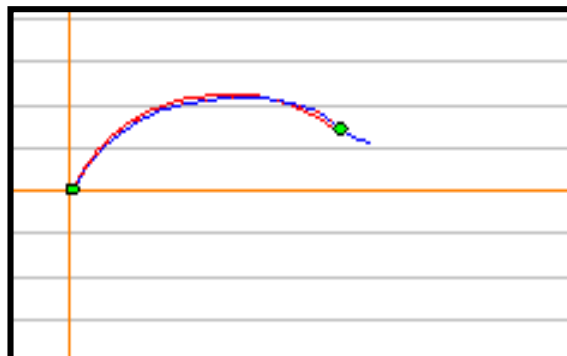
$$Q2 = 70,44e-6 \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a2 = 0,813\,9$$

$$R2 = 3\,045 \text{ Ohm}$$

method: Randomize + Levenberg-Marquardt

stop Randomize on: 10000 iterations



---

## Références Bibliographiques

---

- [1] : Gammoudi Ibtissem Thèse de Doctorat Biocapteur à base de bactéries pour le contrôle environnemental 2012 p29 ; 30 .
- [2] : Salah HABI, Thèse de Doctorat : Etude de la Métallo-résistance et de l'Halo-tolérance des Entérobactéries Isolées des Eaux de Surface de la Région de Sétif, p5
- [3] : Y. Yi, Z. Yang, S. Zhang, Environmental Pollution 159 (2011) 2575-2585.
- [4] : Mme Soumeya BELABED, Thèse de Doctorat : Toxicité aigüe du cadmium à l'égard de *Donax trunculus* en condition de laboratoire : paramètres de létalité, pharmacocinétique et mesure de biomarqueurs durant l'exposition et la restauration, 2012/2013, p23.
- [5] : A.Martin-Garin, O.simon, Direction de l'environnement et de l'intervention –service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes.
- [6] : Melle GHALI SOUAD, Mémoire de Magister, Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olivère. Utilisation dans le traitement d'eaux.
- [7] : ROYAUME DU MAROC, Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement, Rapport relatif au Plomb et Cadmium, Octobre 2005.
- [8] : Marc ESSI, Thèse : Elaboration et caractérisation de membranes chalcogénures ionosensibles. Réalisation d'un module de pré-concentration d'ions lourds en solution, juin 2006, p26 et 27.
- [9] : P. K. Sekhar. E. L. Brosha. R. Mukundan. F. H. Garzon. Chemical sensors for environmental monitoring and homeland security. The Electrochemical Society Interface, 2010, P 35.
- [10] : P. Fabry, C.Gondran. Capteurs électrochimiques. Paris: Ellipses Edition Marketing.2008. Pages multiples.
- [11] : B. Dewimille, Thèse de doctorat ENSMP : Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verrerésine époxyde, (1981).
- [12] : Ludivine FADEL, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° d'ordre 2901 : Contribution à l'utilisation de microcapteurs chimiques à base de micropoutres résonantes pour la détection d'espèces chimiques en milieu gazeux, (2004).
- [13] : Mme. Boutamine Meriem, Thèse de doctorat : Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couche minces .2014.p15.
- [14] : L.C.Clark and C.Lyons, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, Annals of New York Academy of Sciences. (1962) p29.
-

- 
- [15] : I. Humenyuk, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse « Développement des micro-capteurs chimiques ChemFETs pour l'analyse de l'eau », 2005.
- [16] : Bansi D. Malhotra, Rahul Dinghal, Asha Chaubey, Sharma K. Sharma and Ashok Kumar. 'Recent trends in biosensor', Curent Applied Physics, Vol. 5, 2005, pp. 92-97
- [17] : F. Reymond, D. Fermin, Hye Jin Lee, H. Girault. 'Electrochemistry at liquid/ liquid interfaces: methodology and potential applications', Electrochimica acta, Vol.45, 2000, pp.2647-2662.
- [18] : D. R. Thévenot, K.Toth, Richard A. Durst, G. S. Wilson :Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification', Biosensors and Bioelectronics, Vol.16, 2001, pp.121-131
- [19] : Anh Tuan Mai, « Développement des biocapteurs électrochimiques pour la détection des polluants organiques », thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1, 2004.
- [20] : M. Cole, J. W. Garadner, A. W Y. Lim, P. K. Scivier, J.E. Brignell :Polymeric resistive bridge gas sensor array driven by a standard cell CMOS curent drive chip', Sensors and Actuators B, Vol. 58, 1999,pp 518-525
- [21] : Georges Asch : les capteurs en instrumentation industrielle', 5eme édition, Dunod 1999.
- [22] : Nicole JAFFREZIC-RENAULT : Capteurs chimiques et biochimiques, Club Microcapteurs Chimiques (CMC2) Laboratoire de Physicochimie des Interfaces (URA CNRS 404) de l'École Centrale de Lyon.
- [23] : <http://www.ino.ca/fr-ca/404.html>.
- [24] : Melle : Kerdoud Djahida mémoire Magister préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couches de TiO<sub>2</sub> en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique 2005 p 24
- [25] : Maxime Gougis Développement de capteurs électrochimique non-enzymatiques pour la gestion du diabète thèse de doctorat 2014, p64.65.
- [26] : B.Trémillons : Electrochimie analytique et reactions en solution'', Masson, Tome 2, 1993
- [27] : F. Bedioui : Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale'', technique de l'ingénieur, réf P2126.
- [28] : F. Bedioui : Voltampérométrie. Phénomènes couplés au transfert électronique'', technique de l'ingénieur, réf : P2127.
- [29] : BENOIT TORBIERO, Thèse de doctorat : Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, 2006, pp19-20.
-

- [30] : Mr. Redouane TABTI, Thèse de magister : Synthèse caractérisation et comportement électrochimique de complexes métalliques préparés par condensation de composés diamines et de composés dicarbonylés à des fins thérapeutiques Synthèse ,2011 , p38-41.
- [31] : Mme. BOUAOUD Moufida, Thèse de magister : Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable, 2014, pp33- 38.
- [32] : Leila Lamiri mémoire, Magister Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) 2011p28
- [33] : P.T. Kissinger, W.R. Heinemann. Laboratory techniques in electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker 1984, New York.
- [34] : F. Mohd, Noh. MD, I. Tohill. Development and characterisation of disposable gold electrodes, and their use for lead(II) analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386(2006)2095
- [35] : Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner. Characteristics of subtractive anodic stripping voltammetry of Pb and Cd at silver and gold electrodes. *Anal. Chim. Acta.*, 464(2002)99-114.
- [36] : V. Beni et al. Voltammetric behaviour at gold electrodes immersed in the BCR sequential extraction scheme media - Application of underpotential deposition-stripping voltammetry to determination of copper in soil extracts. *Anal. Chim. Acta.*, 502(2004)195-206.
- [37] : R.F. Lane, A.T. Hubbard. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. *J. Phys. Chem.*, 77(1973)1401- 1410.
- [38] : M. Ozsoz et al. Clay/sol-gel-modified electrodes for the selective electrochemical monitoring of 2,4-dichlorophenol. *Langmuir.*, 19(2003)4728-4732.
- [39] : Thomas Caron Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure de chimie de Montpellier : Développement de capteur chimique d'explosifs basés sur la détection par fluorescence 14 Décembre 2010.

## ملخص:

العمل المقدم محاولة لتطوير جهاز استشعار الكهروكيميائية أو تعديل إيداع غشاء البوليمر بدمج ايثر التاج كحامل للأيون للكشف عن الملوثات مثل المعادن الثقيلة، ايونات الكاديوم التي تشكل تهديدا للنظام البيئي وبالنسبة للحيوانات والنباتات . نظام متطور يتيح لنا الكشف عن ايونات الكاديوم في الماء في مجال تركيزه من  $10^{-13}$  إلى وتردد يتراوح بين 50 ميلي هرتز 150 كيلو هرتز.

جهاز الاستشعار المعدل و المنجز يوضح استجابة بعد حقن تراكيز مختلفة من محلول الكاديوم. تفسر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال أطيف المقاومة الكهروكيميائية حساسية جيدة تقدر ب 33.67 أوم / العقد ، حد الكشف في تركيز  $10^{-8}$  والمنطقة الخطية محصورة بين  $10^{-8}$  و  $10^{-2}$ .

**كلمات مفتاحية:** الاستشعار الكهروكيميائية، ايثر التاج ، مقاومة الكهروكيميائية، طيف ، الكشف.

## Résumé :

Ce présent travail consiste à expérimenter l'élaboration d'un capteur électrochimique d'or modifié par le dépôt de membrane polymérique incorporant le crwon comme ionophore destinée à la détection de polluants tels que les métaux lourds ,ions  $Cd^{2+}$  qui représente une menace pour l'écosystème ainsi que pour la faune et la flore . Le dispositif élaboré nous permet de suivre la détection le cadmium dans l'eau dans une gamme de concentration de  $10^{-13}$  à  $10^{-1}$ M, et une gamme de fréquence de l'ordre de 50 mhz à 150Khz. La réponse du capteur modifié après l'injection de différente concentration des ions de cadmium illustre le phénomène d'échange interprétant les résultats obtenus.

A travers les spectres d'impédances électrochimiques, le capteur d'or modifié à base de crwon montre une bonne sensibilité de 33.67 Ohm/decade, une basse limite de détection de  $10^{-8}$ M et une large gamme de linéarité entre  $10^{-8}$  et  $10^{-2}$  M.

Mots clés :

Capteur électrochimique, crown ; impédance électrochimique ; spectre ;détection, cadmium.

## Abstract:

Our job is to try to develop an electrochemical sensor or modified polymeric membrane deposit incorporating the crwon as ionophore for the detection of pollutants such as heavy metals,  $Cd^{2+}$  ions that is a threat to the ecosystem and for fauna and flora. The device developed allows us to follow the detection of cadmium in water in a concentration range of  $10^{-13}$  to  $10^{-1}$ M, this range of frequency ranges from 50 MHz à 150KHz . The response of the modified sensor after the injection of different concentrations of cadmium ions illustrates the phenomenon of exchange interpreting the results obtained. Through the electrochemical impedance spectra of the gold modified sensor based crwon shows good sensitivity of 33.67 Ohm / decade,  $10^{-8}$ M low detection limit and a broad linearity range between  $10^{-8}$  et  $10^{-2}$  M.

**Key Words:** Electrochemical sensor, crown; electrochemical impedance, spectrum; detection.