



Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2018

Département de Génie des Procédés

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT 3^{ème} Cycle**

**Développement de capteurs électrochimiques pour la détection
du *m*-crésol en phase aqueuse**

Option:

Génie Chimique

Par

LAMARI Rim

DIRECTRICE DE THÈSE : **ZOUGAR Saida** MCA Université BM-Annaba

DEVANT LE JURY

PRÉSIDENT :	TIFOUTI	Lakhdar	Professeur	Université BM - Annaba
CO-DIRECTEUR :	KHERRAT	Rochdi	Professeur	Université BM - Annaba
EXAMINATEURS :	DJERAD	Souad	Professeur	Université BM - Annaba
	BOURANENE	Saliha	MCA	Université de Souk-Ahras
	MESSIKH	Nabil	MCA	Université de Skikda

Je dédie cette thèse

A mes très chers parents,

A mes frères et mes sœurs, et à mes neveux : Tedj eddine et Abed errahmane,

A mon fiancé,

Sans oublier ma grande famille,

A mes amis et à tous ceux que j'aime...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de génie de l'environnement (LGE), département de Génie des Procédés, Université Badji Mokhtar Annaba.

Avant tous je remercie dieu le tout puissant pour tous ces dons. Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Tifouti Lakhdar et Hamdaoui Oualid, directeurs successifs du LGE pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je tiens à remercier ma directrice de thèse Mme Zougar Saida (Maître de conférences) de m'avoir offert ses qualités scientifiques et humaines. Son amitié, son aide et ses encouragements m'ont beaucoup touché. Je la remercie pour le temps qu'elle a consacré à ma thèse et pour la grande liberté qu'elle m'a laissée. Je ne peux pas oublier l'attention et le soutien qu'elle m'a apporté durant les moments difficiles, dans le travail et dans la vie quotidienne.

Je remercie infiniment Monsieur Kherrat Rochdi, Professeur à l'Université de Annaba, de m'avoir fait découvrir le monde merveilleux des capteurs et de m'avoir accueillie au sein de son équipe d'Électrochimie, je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir guidé et dirigé tout au long de ce travail de recherche. En tant que co-directeur de thèse, il s'est toujours montré disponible durant la réalisation de cette thèse. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Je tiens également à exprimer encore une fois mes plus hautes reconnaissances à Monsieur Tifouti Lakhdar, professeur à l'Université de Badji Mokhtar Annaba, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Djerad Souad, Professeur à l'Université de Badji Mokhtar Annaba ; Bouranene Saliha, MCA à l'Université de Souk-Ahras et Messikh Nabil, MCA à l'Université de Skikda pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs.

Pour finir, je remercie toute les personnes de département : enseignants, secrétaires, techniciens, thésards, permanents, pour leur contribution à une ambiance de travail agréable. Je remercie enfin ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années.

ملخص

إنّ التحكم في نوعية النظم الإيكولوجية المائية يتطلب أدوات الكشف الموضوعي المستمر مثل أجهزة الاستشعار.

الهدف من هذا المشروع، هو تصميم أجهزة استشعار كهروكيميائية متكونة من أغشية البوليمر و التي تحتوي على مستقبلين مختلفين هما: (β -cyclodextrine و $\text{hétéropolyanion de type Dawson}$) اللذان يعتبران حساسان ومفيدان كجهاز استشعار متاح للرصد البيئي.

دراسة هذه الأجهزة مثيرة للاهتمام بشكل خاص لأنها توفق بين كل من الجانب العملي لتطوير النظم التي يمكن استخدامها مباشرة للتطبيقات الصناعية (رصد التلوث) وجوانب البحوث الأساسية في دراسة التفاعلات الكيميائية بين العينة المراد الكشف عنها (m -crésol) والمستقبلين.

و لدراسة امكانيات أجهزة الاستشعار التي قمنا بتطويرها، أجرينا توصيفات كهروكيميائية ($\text{spectroscopie d'impédance, mesure capacitive et voltammétrie cyclique}$) وأوصاف مورفولوجية للسطح (المجهر الضوئي و مجهر المسح الالكتروني). و درسنا أيضا تأثير إضافة طبقة من الغشاء من نوع Nafion على استجابة جهاز الاستشعار Impédimétrique .

إنّ النتائج المتحصل عليها من أجل نوعين من أغشية البوليمر، أظهرت الحساسية العالية، الانتقائية الأفضل والاستقرار والاستنساخ للكشف عن m -crésol.

الكلمات المفتاحية:

أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية ، β -cyclodextrine ، $\text{hétéropolyanion de type Dawson}$ ، أغشية البوليمر، m -crésol.

Résumé

Le contrôle de la qualité des écosystèmes aquatiques nécessite des outils de détection en continu et *in situ* comme les capteurs.

L'objectif de notre projet est la conception des capteurs électrochimiques à base des membranes polymères incluant deux récepteurs différents à savoir la β -cyclodextrine et l'hétéropolyanion de type Dawson qui sont sensibles et utiles en tant que capteurs jetables pour le contrôle environnemental.

L'étude de ces dispositifs est particulièrement intéressante car elle permet de concilier à la fois l'aspect pratique du développement de systèmes directement utilisables pour des applications industrielles (surveillances de la pollution) et l'aspect recherche fondamentale au niveau de l'étude des interactions chimiques entre l'espèce à détecter (*m*-crésol) et les récepteurs.

Pour l'étude des performances de nos capteurs, nous avons effectué des caractérisations électrochimiques (spectroscopie d'impédance, mesure capacitive et voltammétrie cyclique) et des caractérisations morphologiques de la surface (microscope optique et microscope électronique à balayage). Nous avons étudié aussi l'influence de l'ajout d'une couche de membrane de Nafion sur la réponse de notre capteur impédimétrique.

Les résultats obtenus pour les deux membranes polymères montrent une sensibilité élevée, meilleure sélectivité, stabilité et reproductibilité pour la détection du *m*-crésol.

Mots clés :

Capteurs électrochimiques, β -cyclodextrine, hétéropolyanion de type Dawson, membranes polymères, *m*-crésol.

Abstract

The quality control of aquatic ecosystems requires tools for continuous and *in situ* detection as sensors.

The aim of our project is the design of an electrochemical sensors based on polymeric membranes including two different receptors namely β -cyclodextrin and Dawson type heteropolyanion that are sensitive and useful as a disposable sensor for environmental control.

The study of these devices is particularly interesting because it allows to combine both the practical development of systems can be used directly for industrial applications (pollution monitoring) and the aspect of basic research in the study of biochemical interactions between the species to be detected (*m*-cresol) and the receptors.

In order to study the performance of our sensors, electrochemical characterizations (impedance spectroscopy, capacitive measurement and cyclic voltammetry) and surface morphological characterizations (optical microscope and scanning electron microscope) were performed. We also studied the influence of the addition of a layer of Nafion membrane on the response of our impedimetric sensor.

The results obtained for the two polymer membranes show a high sensitivity, better selectivity, stability and reproducibility for the detection of *m*-cresol.

Keywords:

Electrochemical sensors, β -cyclodextrin, Dawson type heteropolyanion, polymeric membranes, *m*-cresol.

Table des matières

Remerciements	iv
ملخص	v
Résumé	vi
Abstract	vii
Table des matières	viii
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xvi
Liste des abréviations et nomenclatures	xvii
Introduction générale	
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	5
Chapitre I : Aperçu bibliographique	
Introduction	7
I.1 Crésols	8
I.1.1 Définition	8
I.1.2 Sources et applications.....	8
I.1.3 Propriétés physico-chimiques des crésols	9
I.1.4 Effet sur l'environnement et la santé	9
I.1.5 Méthodes de détection des crésols	10
I.2 Les capteurs électrochimiques	11
I.2.1 Généralités	11
I.2.2 Description d'un capteur	12
I.2.2.1 Récepteur	12
I.2.2.2 Transducteur	13
I.2.3 Les caractéristiques métrologiques des capteurs.....	16
I.2.3.1 La sensibilité	17
I.2.3.2 La sélectivité	17
I.2.3.3 Limite de détection (LDD).....	17
I.2.3.4 Reproductibilité	17
I.2.3.5 Domaine de linéarité	17
I.2.4 Récepteurs chimiques utilisés	18

I.2.4.1 β -Cyclodextrine	18
I.2.4.2 Les hétéropolyanions	23
Conclusion	28
Références bibliographiques	29
Chapitre II : Les méthodes analytiques de caractérisations	
Introduction	35
II.1 Théorie de la double couche électrique	35
II.1.1 Modèle de helmholtz	35
II.1.2 Modèle de gouy et chapman	36
II.1.3 Modèle de stern	37
II.2 Mesures capacitives et potentiel de bande plate : V_{BP}	38
II.2.1 Interface électrolyte/isolant/semi-conducteur	39
II.2.2 Phénomènes de surfaces : électrolyte/semi-conducteur	41
II.2.2.1 Effet de charge	41
II.2.2.2 Effet capacitif	42
II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	42
II.3.1 Principe	43
II.3.2 Théorie du calcul de l'impédance	44
II.4 La voltammétrie cyclique	46
II.4.1 Principe	46
II.4.2 Critères d'analyse et de discrimination des trois systèmes	47
II.4.3 Avantages de la voltammétrie cyclique	49
II.5 Méthodes de caractérisation morphologique	50
II.5.1 Microscope optique	50
II.5.2 Microscopie électronique à balayage	50
Conclusion	51
Références bibliographiques	52
Chapitre III : Développement des capteurs électrochimiques à base de β-cyclodextrine pour la détection du <i>m</i>-crésol	
Introduction	56
III.1 Matériel	57
III.1.1 Réactifs utilisés	57
III.1.2 Appareillage électrochimique	58

III.2 Méthodes	59
III.2.1 Nettoyage des transducteurs	59
III.2.2 Fonctionnalisation par les membranes polymères	60
III.2.2.1 Elaboration des membranes	61
III.2.2.2 Méthode de dépôt et séchage des membranes	61
III.3 Résultats et discussion	62
III.3.1 Caractérisation par la méthode capacitive C(V)	62
III.3.1.1 Sensibilité de semi-conducteur Si/SiO ₂ nu	63
III.3.1.2 Sensibilité de semi-conducteur Si/SiO ₂ modifié	65
III.3.1.3 Effet de la concentration de <i>m</i> -crésol sur la réponse de capteur	66
III.3.2 Caractérisation par la spectroscopie d'impédance	69
III.3.2.1 Optimisation du potentiel	69
III.3.2.2 Modélisation et analyse des spectres d'impédance à différents potentiel	71
III.3.2.3 Réponse de l'électrode nue et modifiée	73
III.3.2.4 Étude de la réponse du capteur Pt/PVC+DOP/β-CD	75
III.3.2.5 Sélectivité du capteur élaboré	78
III.3.2.6 Etude de la durée de vie	85
III.3.2.7 Caractérisation de la surface de la membrane modifiée avant et après immersion dans une solution de <i>m</i> -crésol.....	87
III.3.2.8 Influence de l'ajout d'une membrane additionnelle à base de Nafion	89
Conclusion	91
Références bibliographiques	92
 Chapitre IV : Capteur ampérométrique à base d'HPA pour la détection du <i>m</i>-crésol	
Introduction	98
IV.1 Conditions de mesure de la voltammétrie cyclique	99
IV.2 Résultats et discussion	100
IV.2.1 Influence de la vitesse de balayage	101
IV.2.2 Effet des HPAs sur la détection du <i>m</i> -crésol	106
IV.2.2.1 L'hétéropolyanion (K ₁₀ P ₂ W ₁₂ Mo ₅ O ₆₁ , 18H ₂ O)	106
IV.2.2.2 L'hétéropolyanion (K ₁₀ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ , 16H ₂ O).....	111
IV.2.2.3 L'hétéropolyanion (H ₆ P ₂ W ₁₂ Mo ₆ O ₆₂ , 14H ₂ O)	116
IV.2.3 Étude des performances de capteur élaboré	122

IV.2.3.1 Reproductibilité de la réponse du capteur	122
IV.2.3.2 Sélectivité et sensibilité	124
IV.2.3.3 Etude de la stabilité à long terme du système	132
IV.2.4 Caractérisation avec le MEB	134
Conclusion	134
Références bibliographiques	136
Conclusion générale	140
Perspectives	143

Liste des figures

Figure (I.1) : Structure des crésols	8
Figure (I.2) : Principe de fonctionnement d'un capteur chimique ou biochimique	11
Figure (I.3) : Modes de détection électrochimique	13
Figure (I.4) : Structure ChemFEC fonctionnalisée par une membrane	15
Figure (I.5) : Illustrations schématiques de la structure du cyclodextrines	19
Figure (I.6) : Densités de présence des molécules d'eau au voisinage des cyclodextrines	20
Figure (I.7) : (a) Complexe d'inclusion β -CD- Bisphénol A et (b) La structure cristalline du complexe α -CD-p-crésol	23
Figure (I.8) : Formation des polyanions	24
Figure (I.9) : Différentes structures des hétéropolyanions	25
Figure (I.10) : Représentation d'un groupement (a) dimétallique et (b) trimétallique	26
Figure (I.11) : Différents dérivés de la structure de Dawson α -[As ₂ W ₁₈ O ₆₂] obtenus en solution aqueuse en fonction du pH	27
Figure (II.1) : Distribution des espèces chargées et variation du potentiel à l'interface conformément au modèle de Helmholtz	36
Figure (II.2) : Variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse selon le modèle de Gouy et Chapman	36
Figure (II.3) : Variation du potentiel selon le modèle de Stern	37
Figure (II.4) : Répartition des charges à l'interface solide/liquide selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern	38
Figure (II.5) : Caractéristique C(V) d'une structure EIS, idéale en haute fréquence et en basse fréquence pour un semi-conducteur type P.....	39
Figure (II.6) : Diagrammes de bandes représentant les différents régimes du semi-conducteur en fonction du potentiel appliqué	40
Figure (II.7) : Modifications à l'interface électrolyte/isolant/semi-conducteur	42
Figure (II.8) : (a) Formes d'onde des signaux perturbateurs et induits, (b) diagramme de Bode, (c) diagramme de Nyquist	44
Figure (II.9) : Eléments relatifs à l'impédance d'un capteur impédimétrique, (a) diagramme de Nyquist, (b) circuit électrique équivalent proposé pour l'interface électrode/électrolyte	45
Figure (II.10) : Balayage de potentiel, en fonction du temps, appliqué lors d'une voltammétrie cyclique et aspect du voltammogramme obtenu avec un couple redox réversible.....	46
Figure (II.11) : Voltammogrammes cycliques pour le transfert d'électrons réversible (ligne continue), quasi-réversible (ligne pointillée) et irréversible (ligne pointé).....	49
Figure (III.1) : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques	58
Figure (III.2) : Photo du potentiostat galvanostat Voltalab PGZ301	59

Figure (III.3) : EC-Lab SP300.....	59
Figure (III.4) : Variation de la capacité en fonction du potentiel de la structure Si/SiO ₂ : (a) stabilisation de la réponse et (b) variation du pH.....	63
Figure (III.5) : Variation de potentiel de bande plate en fonction du pH.....	64
Figure (III.6) : (a) les spectres capacité-potentiel de la structure Si/SiO ₂ modifiée, (b) la variation de potentiel (V _{BP}) en fonction de la variation du pH.....	66
Figure (III.7) : Effet de la concentration du <i>m</i> -crésol sur la réponse de capteur pour une masse de β-CD : (a) égale à 8 mg et (b) 10 mg.....	67
Figure (III.8) : Schéma descriptif de l'effet de charges et de l'effet capacitif.....	68
Figure (III.9) : Spectres d'impédance à différentes polarisations : (a) dans le plan de Nyquist, (b) dans le plan de Bode.....	70
Figure (III.10) : Le circuit équivalent appliqué pour la modélisation des spectres d'impédance.....	72
Figure (III.11) : Diagrammes d'impédance pour la polarisation de -250 mV dans un électrolyte support à base de ([KNO ₃] = 0,1 M), (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode.....	72
Figure (III.12) : Spectres d'impédance pour l'électrode de platine nue, modifiée sans et avec couche sensible de β-CD à une polarisation de -250 mV.....	74
Figure (III.13) : Diagramme de Nyquist pour différentes concentrations en <i>m</i> -crésol.....	75
Figure (III.14) : Variation de la résistance suite à l'injection de différentes concentrations du <i>m</i> -crésol.....	77
Figure (III.15.a) : Spectres d'impédances de l'interfèrent <i>p</i> -crésol réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ([KNO ₃] = 0,1 M) et à -250 mV.....	78
Figure (III.15.b) : Spectres d'impédances de l'interfèrent bisphénol A réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ([KNO ₃] = 0,1 M) et à -250 mV.....	79
Figure (III.15.c) : Spectres d'impédances de l'interfèrent chlorophénol réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ([KNO ₃] = 0,1 M) et à -250 mV.....	79
Figure (III.16.a) : Spectres d'impédances de l'interfèrent (Pb ²⁺) réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ([KNO ₃] = 0,1 M) et à -250 mV.....	80
Figure (III.16.b) : Spectres d'impédances de l'interfèrent (Zn ²⁺) réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ([KNO ₃] = 0,1 M) et à -250 mV.....	81
Figure (III.16.c) : Spectres d'impédances de l'interfèrent (Co ²⁺) réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ([KNO ₃] = 0,1 M) et à -250 mV.....	81
Figure (III.17) : Courbes de calibration des éléments interférents.....	84
Figure (III.18) : Les spectres d'impédances après l'injection de 1,96×10 ⁻⁹ g/L de <i>m</i> -crésol. Les mesures ont été réalisées dans un électrolyte support à base de ([KNO ₃] = 0,1 M) et gamme de fréquence de 100 kHz-1Hz à -250 mV/ECS.....	86
Figure (III.19) : Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la durée de vie de capteur.....	87
Figure (III.20) : Vue en MO grossissement 60×, et en MEB grossissement 1000× de la membrane modifiée avant et après immersion dans la solution d'analyte.....	88
Figure (III.21) : Diagramme de Nyquist en présence de la membrane additionnelle.....	89

Figure (III.22) : Courbes de calibration de la membrane avant et après ajout de la couche additionnelle (Nafion) en présence de <i>m</i> -crésol.....	90
Figure (IV.1) : Stabilisation de la réponse de l'électrode modifiée dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistrée entre (-400 et 700 mV/ECS) à V = 100 mV/s	101
Figure (IV.2) : Les voltammogrammes de l'électrode modifiée à V= 5, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300 mV/s dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistrés entre (-400 et 700 mV/ECS).....	102
Figure (IV.3) : Représentation graphique de la fonction : $I_p = f(v^{1/2})$	103
Figure (IV.4) : Représentation graphique des fonctions : $\log I_p = f(\log v)$	104
Figure (IV.5) : Variation de coefficient de diffusion en fonction de la vitesse de balayage	106
Figure (IV.6) : Voltammogrammes des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de platine. Mesures effectuées dans 5 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dans le PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	107
Figure (IV.7) : Stabilisation de la réponse de notre capteur dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistrée entre (-400 et 700 mV/ECS) à V= 100 mV/s	109
Figure (IV.8) : Effet de l'injection de différentes concentrations du <i>m</i> -crésol sur la réponse d'une électrode de platine modifiée avec l'HPA ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}, 18\text{H}_2\text{O}$). Mesures effectuées dans le PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV), vitesse de balayage égale à 100 mV/s.....	109
Figure (IV.9) : Variation du courant suite à l'injection de différentes concentrations du <i>m</i> -crésol dans PBS (pH = 7,4 ; 10 mM) .Vitesse de balayage égale à 100 mV/s	111
Figure (IV.10) : Voltammogrammes des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de platine. Mesures effectuées dans 5mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dans le PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV), avec une vitesse de balayage de 100 mV/s	112
Figure (IV.11) : Stabilisation de la réponse de notre capteur dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistrée entre (-400 et 700 mV/ ECS) à V= 100 mV/s	113
Figure (IV.12) : Effet de l'injection de différentes concentrations de <i>m</i> -crésol sur la réponse d'une électrode de platine modifiée avec l'HPA ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}, 16\text{H}_2\text{O}$). Mesures effectuées dans le PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV), vitesse de balayage égale à 100 mV/s	114
Figure (IV.13) : Variation du courant suite à l'injection de différentes concentrations du <i>m</i> -crésol dans PBS (pH=7,4 ; 10 mM). Vitesse de balayage égale à 100 mV/s	116
Figure (IV.14) : Voltammogrammes des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de platine. Mesures effectuées dans PBS (pH=7,4 ; 10 mM) contenant 5mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, entre (-400 et 700 mV) et à une vitesse de 100 mV/s	117
Figure (IV.15) : Stabilisation de la réponse de notre capteur dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistré entre (-400 et 700 mV/ ECS) à V=100 mV/s.....	118
Figure (IV.16) : Effet de l'injection de différentes concentrations de <i>m</i> -crésol sur la réponse d'une électrode de platine modifiée avec l'HPA ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$). Mesures effectuées dans PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV) et à une vitesse de 100 mV/s	119

Figure (IV.17) : Variation du courant suite à l'injection de différentes concentrations du <i>m</i> -crésol dans PBS (pH=7,4 ; 10 mM). Vitesse de balayage égale à 100 mV/s	121
Figure (IV.18) : Courbes de calibrations des trois hétéropolyanions	121
Figure (IV.19) : Reproductibilité de la réponse du capteur obtenue avec quatre membranes séparément et pour cinq concentrations différentes en <i>m</i> -crésol	123
Figure (IV.20) : Voltammogrammes des interférents phénoliques réalisés dans une gamme de potentiel de (-400 à 700 mV), PBS (pH=7,4 ; 10 mM), à V= 100 mV/s	125
Figure (IV.21.a) : Voltammogrammes de l'interfèrent (Pb ²⁺) réalisés dans une gamme de potentiel de (-400 à 700 mV), PBS (pH=7,4 ; 10 mM) et V= 100 mV/s.....	127
Figure (IV.21.b) : Voltammogrammes de l'interfèrent (Co ²⁺) réalisés dans une gamme de potentiel de (-400 à 700 mV), PBS (pH=7,4 ; 10 mM) et V= 100 mV/s.....	128
Figure (IV.21.c) : Voltammogrammes de l'interfèrent (Zn ²⁺) réalisés dans une gamme de potentiel de (-400 à 700 mV), PBS (pH=7,4 ; 10 mM) et V= 100 mV/s.....	128
Figure (IV.22) : Courbes de calibration des dérivés phénoliques	130
Figure (IV.23) : Courbes de calibration des ions de métaux lourds.....	130
Figure (IV.24) : Durée de vie de capteur élaboré. Les mesures ont été réalisées dans PBS (pH=7,4 ; 10 mM) à V= 100 mV/s	132
Figure (IV.25) : Variation de courant cathodique en fonction de la durée de vie de capteur	133
Figure (IV.26) : (a) Photographies MEB de la membrane modifiée avant et (b) après immersion dans la solution d'analyte pour un grossissement 200×	134

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Les propriétés physiques et chimiques des crésols	9
Tableau (I.2) : Principales caractéristiques et dimensions de l' α -, β - et γ -cyclodextrines	20
Tableau (III.1) : Paramètres électrochimiques obtenus lors de la modélisation des spectres d'impédance de l'électrode de platine fonctionnalisée à différentes polarisations	73
Tableau (III.2) : Paramètres électrochimiques de l'électrode de platine nue, fonctionnalisée sans et avec β -CD	74
Tableau (III.3) : Paramètres électrochimiques obtenus lors du fittage des spectres d'impédance de l'électrode modifiée à différentes concentrations de <i>m</i> -crésol	76
Tableau (III.4) : Evaluation de ΔR_{tc} en fonction de $\log [m\text{-crésol}]$	77
Tableau (III.5) : Paramètres électrochimiques obtenus à partir du fittage des spectres d'impédance des composés phénoliques à -250 mV	82
Tableau (III.6) : Paramètres électrochimiques obtenus à partir du fittage des spectres d'impédance des ions de métaux lourds à -250 mV	83
Tableau (III.7) : Les propriétés analytiques du capteur à base de β -cyclodextrine pour les éléments interférents	85
Tableau (III.8) : Variation de la résistance de transfert de charge au cours du temps	86
Tableau (III.9) : Paramètres électrochimiques des spectres d'impédances en présence de la membrane additionnelle	90
Tableau (IV.1) : Paramètres électriques de l'électrode modifiée à différentes vitesses de balayage ..	103
Tableau (IV.2) : Valeurs de α , Λ , K_0 , K et D des pics cathodiques à différentes vitesses de balayage pour $C_{ox} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ et $A = 0,5 \text{ cm}^2$	105
Tableau (IV.3) : Les propriétés électrochimiques de l'électrode nue, référence et modifiée	108
Tableau (IV.4) : Les paramètres électriques pour l'HPA ($K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$)	110
Tableau (IV.5) : Evaluation de ΔI_{pc} en fonction de $\log [m\text{-crésol}]$	110
Tableau (IV.6) : Les propriétés électrochimiques de l'électrode nue, référence et modifiée	113
Tableau (IV.7) : Les paramètres électriques pour l'HPA ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$)	115
Tableau (IV.8) : Evaluation de ΔI_{pc} en fonction de $\log [m\text{-crésol}]$	115
Tableau (IV.9) : Les propriétés électrochimiques de l'électrode nue, référence et modifiée	118
Tableau (IV.10) : Les paramètres électriques pour l'HPA ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$)	120
Tableau (IV.11) : Evaluation de ΔI_{pc} en fonction de $\log [m\text{-crésol}]$	120
Tableau (IV.12) : Comparaison des performances des capteurs élaborés à base d'HPA	122
Tableau (IV.13) : RSD (%) de chaque membrane pour les cinq concentrations en <i>m</i> -crésol	123
Tableau (IV.14) : Les paramètres électrochimiques des dérivés phénoliques	126
Tableau (IV.15) : Les paramètres électrochimiques des ions de métaux lourds	129
Tableau (IV.16) : Les propriétés analytiques des éléments interférents	131
Tableau (IV.17) : Variation de courant des pics cathodiques au cours du temps	133

Liste des abréviations et nomenclatures

Dans un souci d'allègement du texte et des schémas, diverses abréviations ont été utilisées.

Abréviations/Nomenclatures	Significations
A	Surface (cm ²)
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
C_{dc}	Capacité de la double couche (μF.cm ²)
β-CD	β-cyclodextrine
CE	Electrophorèse capillaire
CEE	Circuit électrique équivalent
CPE	Elément à phase constante (μF.cm ²)
C(V)	Mesure capacitive
DL₅₀	La dose létale médiane (mg/Kg)
DOP	Diocylphtalate
E_{1/2}	Le potentiel de demi-vague (mV)
ECS	Electrode de référence au calomel saturée
EFMM-Fbg	Electrode à film mince de mercure protégée avec du fibrinogène
EIS	Electrolyte/Isolant/Semi-conducteur
E_{p/2}	Le potentiel de demi-pic (mV)
ΔE_p	Différence de potentiel (mV)
E_{pa}	Les potentiels de pic anodique (mV)
E_{pc}	Potentiels de pic cathodique (mV)
FEC	Structure capacitive à effet de champ
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HPAs	Hétéropolyanions de type Dawson
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
IC	Interface chimique
I_{pa}	Les courants de pic anodique (μA)
I_{pc}	Les courants de pic cathodique (μA)
ESI	Electrodes sélectives d'ions
IPAs	Isopolyanions
ISFET	Ion sensitive field effect transistor
IT	Interface de transducteur
LDD	Limite de détection (g.L ⁻¹)

<i>m</i>-crésol	3-méthylphénol
MEB	Microscope électronique à balayage
MF	Microfiltration
MFA	Microscopie à force atomique
MO	Microscope optique
MPP	Membrane à polymère plastifiée
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
PBS	Tampon phosphate salin
PEH	Plan externe de Helmholtz
PIH	Plan interne d'Helmholtz
POMs	Polyoxométallates
PVC	Polychlorure de vinyle
QSAR	Relation quantitative structure à activité
R	Coefficient de corrélation
R_s	Résistance en solution ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
RSD	L'écart-type relatif (%)
R_{tc}	Résistance de transfert de charge ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
S	Sensibilité ($\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
THF	Tétrahydrofurane
UF	Ultrafiltration
ν	Vitesse de balayage (mV/s)
V_{BP}	Potentiel de bande plate (mV)
V(C)	Voltammétrie cyclique

Introduction générale

Ces dernières années, la pollution de l'environnement par les substances organiques toxiques provenant des industries est devenue un grave problème partout dans le monde. Ces substances sont une source importante de toxicité pour l'écosystème aquatique, ce qui engendre un intérêt croissant parmi la population et les organismes gouvernementaux ^[1,2]. L'agence des substances toxiques et du registre des maladies, États-Unis, a classé les phénols comme les principales substances dangereuses prioritaires. Les eaux usées industrielles qui contiennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques dissous (HAP) et des phénols peuvent contaminer les eaux souterraines et entraîner ainsi de nombreux problèmes de santé. L'exposition à ces produits chimiques peut endommager le système nerveux central, le système respiratoire, les reins et le système sanguin s'il est introduit dans le corps humain ^[1,3].

Le phénol et ses dérivés sont générés par de nombreuses industries telles que la pétrochimie, l'industrie du pétrole, peinture, papier, polymères et pharmaceutiques. Il est nécessaire de les traiter avant de les rejeter dans l'environnement afin de limiter leurs effets polluants. Les méthodes standard principales les plus utilisées pour la mesure quantitative de phénol sont : la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), électrophorèse capillaire (CE), la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la spectrophotométrie colorimétriques.

Bien que, ces méthodes sont analytiquement capables, elles nécessitent généralement des processus de prétraitement tels que l'extraction, le nettoyage, la dilution des échantillons, ainsi que des produits chimiques supplémentaires ^[4]. Les capteurs électrochimiques ont été proposés comme une alternative intéressante aux méthodes existant d'analyse pour la détermination des composés phénoliques, ils apparaissent aujourd'hui comme des outils très élégants dans différents domaines : biotechnologies, technologies biomédicales, environnement et agro-alimentaires ^[5]. Ces capteurs offrent plusieurs avantages tels que la préparation minimale de l'échantillon, la sélectivité, la sensibilité, la reproductibilité, le temps de réponse rapide et facile à utiliser en continu dans une analyse ^[6].

Leur principe de base repose sur la combinaison d'un élément de détection biologique ou chimique avec un transducteur pour produire un signal proportionnel à la concentration d'analyte ^[7]. Depuis plusieurs années, l'application des capteurs chimiques traditionnellement employés dans le domaine biomédical s'est élargie au contrôle environnemental.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce domaine de recherche en proposant deux capteurs électrochimiques capables de mettre en évidence la présence, dans l'eau, de grandes familles de polluants, telles que les dérivés phénoliques et particulièrement le *m*-crésol.

Le premier capteur impédimétrique est à base de β -cyclodextrine qui est un oligosaccharide constitué de sept unités de glucose, sa forme est toroïdale avec une cavité interne hydrophobe et un côté externe hydrophile. Grâce à cette cavité, la β -CD est capable de former des complexes d'inclusion hôte-invité stables avec une large variété de molécules invitées organiques, inorganiques et biologiques [8].

Le second capteur ampérométrique est à base d'hytéropolyanions de type Dawson qui ont attiré l'intérêt de nombreux chercheurs en raison de leurs structures et leurs caractéristiques très remarquables (grandes tailles, solubilité dans les solvants polaires et non polaires, grande capacité de transfert d'électrons et de protons, résistance à la chaleur, etc.) [9]. Ces propriétés les rendent très utiles dans l'élaboration de nombreux capteurs électrochimiques [10], tels que Huang et al [11] et Zougar et al [12] qui ont étudié le comportement des électrodes modifiées à base de ces composés.

Par conséquent, pour atteindre ces objectifs, il est important de faire une étude bibliographique exposée au premier chapitre afin de mieux situer notre contribution. Cette synthèse se compose de :

- La définition, les origines, les domaines d'utilisation des crésols et de leurs effets sur la santé et l'environnement, ainsi que les différentes stratégies proposées pour éliminer ces polluants.
- L'état de l'art sur les capteurs électrochimiques, les différents modes de transduction et leurs domaines d'utilisation. Nous terminerons par la description des récepteurs chimiques utilisés dans ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré à présenter l'ensemble des techniques physiques et électrochimiques utilisées pour la caractérisation des différents capteurs développés dans le cadre de cette thèse telle que la mesure capacitive $C(V)$, la spectroscopie d'impédance (SIE), la voltammétrie cyclique $V(C)$, ainsi que les techniques de caractérisation de la surface : le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope optique (MO).

Introduction générale

Le troisième chapitre englobe les modes opératoires, les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation pour l'étude des électrodes modifiées à base de β -cyclodextrine, et leurs interprétations.

Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration d'un capteur ampérométrique à base d'HPA. Dans ce chapitre, nous montrons que notre capteur est sélectif au *m*-crésol, avec une large gamme de linéarité et un bon coefficient de corrélation. Les expériences ont été effectuées dans une solution de tampon phosphate salin PBS (pH=7,4 ; 10 mM) en présence du couple redox ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$; 5 mM).

Nous concluons en dressant les conclusions tirées et indiquerons les perspectives offertes par ces travaux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. A. Atieh, "Removal of phenol from water different types of carbon-A comparative analysis", APCBEE Procedia, 10 (2014) 136 – 141.
- [2] N. V. Pradeep, S. Anupama, J. M. A. Kumar, K. G. Vidyashree, P. Lakshmi, K. Ankitha, J. Pooja, "Treatment of sugar industry wastewater in anaerobic down flow stationary fixed film (DSFF) reactor", Sugar Tech, 16 (2014) 09 – 14.
- [3] N. V. Pradeep, S. Anupama, K. Navya, H. N. Shalini, M. Idris, U. S. Hampannavar, "Biological removal of phenol from wastewaters", Applied Water Science, 5 (2015) 105 – 112.
- [4] S. K. Ozoner, E. Erhan, F. Yilmaz, "Enzyme based phenol biosensors", Environmental biosensors, Prof. Vernon Somerset (Ed), InTech (Pub), (2011), 366 pages.
- [5] S. Timur, N. Pazarlioğlu, R. Pilloton, A. Telefoncu, " Detection of phenolic compounds by thick film sensors based on pseudomonas putida", Talanta, 61 (2003) 87 – 93.
- [6] G. Sánchez-Obrero, M. Mayén, J. M. Rodríguez-Mellado, R. Rodríguez-Amaro, "New biosensor for phenols compounds based on gold nanoparticle-modified PVC/TTF-TCNQ composite electrode", Electrochemical Science, 7 (2012) 10952 – 10964.
- [7] F. Karim, A. N. M. Fakhrudin, "Recent advances in the development of biosensor for phenol", Environmental Science and Bio/Technology, 11 (2012) 261 – 274.
- [8] F. Zhang, S. Gu, Y. Ding, Z. Zhang, L. Li, "A novel sensor based on electropolymerization of β -cyclodextrin and L-arginine on carbon paste electrode for determination of fluoroquinolones", Analytica Chimica Acta, 770 (2013) 53 – 61.
- [9] M. Kourasi, R. G. A. Wills, A. A. Shah, F. C. Walsh, "Heteropolyacids for fuel cell applications", Electrochimica Acta, 127 (2014) 454 – 466.
- [10] J. Zuo, N. Gao, Z. Yu, L. Kang, K. P. O'Halloran, H. Pang, Z. Zhang, H. Ma, "An amperometric sensor of iodate based on the composite film of a crown heteropolyanions and Cu@Ag nanoparticles", Electroanalytical Chemistry, 751 (2015) 111–118.
- [11] S. S. Huang, Y. Xu, G. D. Liu, H. Tao, B. F. Li, "Determination of nitrite by a modified electrode of poly(1-Naphthylamine) film doped with Dawson-Type heteropolyanions", Microchimica Acta, 137 (2001) 1– 5.
- [12] S. Zougar, O. Bechiri, S. Baali, R. Kherrat, M. Abbessi, N. Jaffrezic-Renault, N. Fertikh, "Development of an impedimetric sensor based on heteropolyanions with additional nafion membrane", Sensor letters, 9 (2011) 2287 – 2290.

Chapitre I

APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

«La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit» ^[1].

Les eaux usées ont des origines différentes, comme par exemple les eaux domestiques, les eaux pluviales, et les eaux industrielles. Les eaux résiduaires domestiques ont des caractéristiques assez peu variables, et sont chargées principalement en matières organiques.

Les eaux pluviales peuvent poser un problème pour les stations d'épuration, particulièrement pendant les périodes orageuses, quand le système d'assainissement est commun (domestiques et pluviales). Ces eaux vont alors diluer les eaux domestiques et perturber le bon fonctionnement des stations d'épuration. L'eau de pluie peut également être en contact avec les polluants présents dans l'atmosphère et dans les fumées industrielles, ou se charger, après ruissellement, d'hydrocarbures ou d'autres polluants présents sur les sols urbains et les toitures ^[2].

Pour les eaux usées industrielles, l'environnement mondial a été sérieusement pollué par ces eaux, du fait de développement de l'économie mondiale ^[3]. Elles proviennent de différents procédés tels que la production alimentaire, le raffinage du pétrole, la fabrication pharmaceutique,....etc. ^[4]. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, les eaux usées industrielles contiennent également du phénol, des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des polluants organiques et des hydrocarbures aromatiques. Ces composés sont tératogènes, mutagènes et cancérigènes, ce qui entraîne une toxicité grave pour la flore, la faune aquatiques, et l'homme dans le monde entier.

Plus sérieusement, les composés phénoliques sont des contaminants organiques persistants, présentant une faible biodégradabilité ce qui résulte des risques graves à long terme pour la santé humaine une fois rejetés dans l'eau naturelle ^[2,5].

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons aux eaux de rejets porteuses des crésols qui sont des dérivés phénoliques largement déversés dans l'environnement.

I.1 Crésols

I.1.1 Définition

Les crésols sont des dérivés phénoliques de structure simple ^[6,7], existent sous forme de trois isomères, selon la position du groupement méthyle par rapport au radical hydroxyle sur le cycle benzène : ortho, méta et para-crésol (voir la figure I.1 pour la structure générale) ^[8,9].

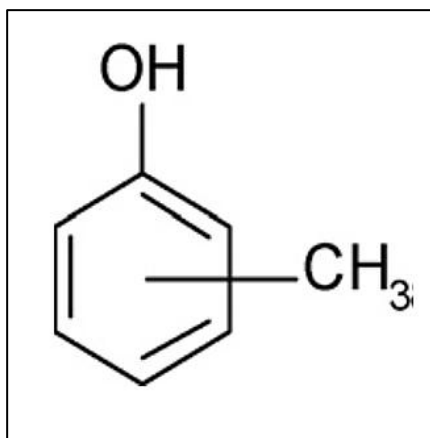


Figure (I.1) : Structure des crésols ^[8,9]

I.1.2 Sources et applications

Les crésols sont produits commercialement par la synthèse chimique ou par distillation fractionnée du pétrole brut et de goudron de houille et dans la gazéification du charbon. Des faibles quantités de crésol sont également produites dans les gaz d'échappement des véhicules à essence, dans les incinérateurs de déchets municipaux et dans la combustion du bois, du charbon et des cigarettes ^[10].

Les isomères de crésol sont utilisés individuellement ou en mélange dans la production de désinfectants, de conservateurs, de colorants, de parfums, d'herbicides, d'insecticides, d'explosifs et d'antioxydants utilisés pour stabiliser l'huile lubrifiante, les carburants, le caoutchouc, les polymères, élastomères et aliments. Des mélanges de crésols sont utilisés dans les produits de préservation du bois et dans les solvants pour les revêtements de résines synthétiques, les dégraissants, la flottation du minerai, les peintures et les produits textiles ^[9]. Les crésols apparaissent naturellement dans les huiles de certaines plantes, fleurs et arbres tels que le jasmin, le lys de pâques, le yucca, les conifères, les chênes et les bois de santal. Ils sont

aussi produits à partir de la combustion des feux naturels associés avec la foudre, la combustion spontanée, et l'activité volcanique ^[10].

I.1.3 Propriétés physico-chimiques des crésols

Les propriétés physiques et chimiques des crésols sont présentées dans le tableau (I.1)

Tableau (I.1) : Les propriétés physiques et chimiques des crésols ^[11]

Propriété	<i>o</i>-crésol	<i>m</i>-crésol	<i>p</i>-crésol
La formule chimique	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O
Masse molaire (g/mol)	108,14	108,14	108,14
Etat physique et couleur	Cristallin solide blanc ou liquide jaunâtre	Liquide incolore à jaune	Cristallin solide ou liquide jaunâtre
Point de fusion (°C)	30,94	12,22	34,74
Point d'ébullition (°C)	191,00	202,32	201,94
Densité (20°C) (g/ml)	1,04	1,03	1,03
Odeur	Phénolique	Phénolique	Phénolique
Limite d'inflammabilité (%)	1,4	1,1	1,1
Point d'éclair (°C)	81	85	86
Solubilité dans l'eau (g/L)	31 à 40 °C	23,5 à 20 °C	24 à 40 °C
Solubilité dans les solvants organiques	L'alcool, l'éther, l'acétone, le benzène, le chloroforme, alcali hydroxydes		

I.1.4 Effet sur l'environnement et la santé

Les crésols sont des polluants majeurs présents dans les eaux usées de divers types d'industries chimiques, comme les raffineries de pétrole, les produits pétrochimiques, les usines de conversion du charbon.....etc. Les crésols détectés dans les eaux usées sont très toxiques même à faible concentration et peuvent causer des graves dommages à l'environnement, si ces eaux n'ont pas traité de manière adéquate ^[12].

Les crésols sont classés par l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis, comme des produits chimiques persistants, prioritaires et toxiques, et la relation quantitative structure à activité (QSAR) montre des effets chroniques à une concentration de 12 mg / L ^[13].

L'exposition à la vapeur de crésol provoque une inflammation sévère des muqueuses et des effets sur le système nerveux central. *O*-crésol peut être responsable de la neuroexcitation observée chez les animaux exposés au toluène, et le *p*-crésol est un inhibiteur de la dopamine β -hydroxylase. Les expositions aiguës par toutes les voies d'absorption peuvent causer une faiblesse musculaire, des troubles gastro-intestinaux, une dépression sévère, un effondrement et de la mort, tandis que les effets d'une exposition aiguë aux crésols sont principalement accumuler dans le sang, le foie et le système nerveux central, toutefois aucune information supplémentaire n'est disponible chez l'homme. La voie principale de métabolisation comporte une oxydation puis une conjugaison avec les acides sulfurique ou glucuronique. L'excrétion se fait principalement dans l'urine mais des quantités non négligeables se retrouvent dans la bile et des traces dans l'air expiré. Quand les crésols sont respirés, ingérés ou appliqués à la peau à un niveau élevé, ils peuvent être très nocifs. Les concentrations élevées de crésol peuvent brûler la peau et endommager les reins, le foie, le sang, le cerveau et les poumons, ils peuvent être aussi absorbés par inhalation et par voie orale.

La DL₅₀ des trois isomères *o*, *m* et *p*-crésol sont respectivement 121, 242 et 207 mg/Kg chez le rat. Cependant par voie cutanée, celle-ci est comprises entre 620 et 1100 mg/Kg chez le rat et entre 300 et 2050 mg/Kg chez le lapin ^[14,15]. Dans notre étude nous avons choisi le 3-méthylphénol (*m*-crésol) comme un représentant de la famille crésols.

I.1.5 Méthodes de détection des crésols

Tous les phénols, y compris les crésols, sont nocifs pour les humains et l'environnement. Ces composés sont très stables et solubles dans l'eau, volatils dans une certaine mesure, ils s'adsorbent faiblement sur le sol et tendent à être bio-accumulés. Par conséquent, un traitement approprié des eaux usées est nécessaire afin d'abaisser le contenu des composés phénoliques ^[16].

La détermination électrochimique du phénol et ses dérivés est rapportée comme étant la méthode efficace et attrayante du point de vue économique, elle peut être réalisée par leur oxydation sur des électrodes solides. Cependant, si la réaction d'oxydation est réalisée directement sur la surface de l'électrode, la surface devient graduellement moins active du fait

de la formation du polymère phénolique. Ce problème est habituellement évité par la modification de la surface de l'électrode. Plusieurs études ont été rapportées les comportements électrochimiques des dérivés phénoliques à différentes électrodes modifiées [17].

Sulak et al [18] ont démontré une électrode de carbone vitreux modifiée avec l'immobilisation de la laccase, qui a été utilisée pour détecter les composés phénoliques. Adekunle et al [19] ont étudié l'oxydation électrochimique des phénols et de ses dérivés sur une électrode de platine modifiée avec les nanotubes de carbone / Bleu de Prusse. De plus, un capteur électrochimique à base de (TiO_2 , ZrO_2 ou mélange sol-gel TiO_2 / ZrO_2) déposé sur une électrode en pâte de carbone destiné à la détection des dérivés phénoliques (catéchol et dopamine) a également été rapportés [20].

La détection des composés organiques (dérivés phénoliques) par les capteurs électrochimiques, est donc une technique comportant d'importants avantages dans certaines conditions expérimentales, et permet de réduire la quantité et la toxicité des effluents.

I.2 Les capteurs électrochimiques

I.2.1 Généralités

Par définition, un capteur chimique est un petit dispositif qui résulte d'une interaction chimique ou d'un processus entre l'analyte et le dispositif de capteur, il transforme l'information chimique ou biochimique de type quantitatif ou qualitatif à un signal électrique. La définition est illustrée à la figure (I.2) [21, 22].

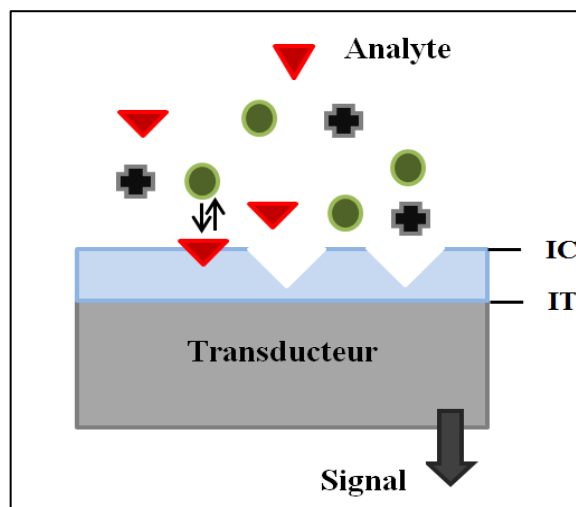


Figure (I.2) : Principe de fonctionnement d'un capteur chimique ou biochimique

IC : interface chimique, IT : interface de transducteur

L'histoire des capteurs électrochimiques a commencé essentiellement avec le développement de l'électrode en verre par Cremer en 1906. Haber et son étudiant Klemensiewicz ont repris l'idée en 1909 et ont mis la base pour les applications analytiques. Ils ont voulu présenter le dispositif sous le nom "Electrode Haber" ce qui a causé les protestations de Cremer. Ce dernier devrait être pleinement apprécié pour son invention de l'électrode en verre, bien que Haber domine la littérature. Aujourd'hui, le capteur électrochimique joue un rôle analytique essentiel dans les domaines de la conservation et de la surveillance de l'environnement, de la prévention des catastrophes, de l'analyse industrielle et des maladies ^[23].

Ces capteurs présentent des avantages potentiels tels que le faible coût, les faibles besoins en énergie, la quantification facile du signal, la rapidité, la répétabilité élevée, la simplicité, la miniaturisation de l'instrumentation et la portabilité ^[24].

Ils se composent de deux éléments principaux: un élément récepteur ou de reconnaissance, qui reconnaît l'analyte cible, et un élément de transduction de signal (transducteur) qui convertit la réponse chimique en un signal électrique.

Chacun des éléments du capteur et chacune des étapes de la méthode a une influence sur la performance du capteur. Ils peuvent être classés selon la propriété à déterminer comme capteurs électriques et optiques, de masse ou thermiques et ils sont conçus pour détecter et répondre à un analyte à l'état gazeux, liquide ou solide. Par rapport aux capteurs optiques, de masse ou thermiques, Les capteurs électrochimiques sont particulièrement attrayants en raison de leur remarquable détectabilité, simplicité expérimentale et faible coût. Ils ont une position de leader parmi les capteurs actuellement disponibles qui ont atteint la phase commerciale et qui ont trouvé une vaste gamme d'applications dans les domaines des analyses cliniques, industrielles, environnementales et agricoles ^[25].

Après avoir défini d'une manière générale les capteurs, nous allons revenir plus en détails sur chacun des éléments, de son architecture, à savoir le récepteur et le transducteur.

I.2.2 Description d'un capteur

I.2.2.1 Récepteur

Le récepteur est l'élément de reconnaissance d'un capteur chimique ou biochimique qui convertit l'information chimique, par exemple la concentration d'un composé donné, le pH, etc..., en une forme d'énergie qui peut être mesurée par le transducteur. La fonction du

récepteur est représentée dans de nombreux cas par une couche mince sensible capable d'interagir avec les molécules d'analyte, de catalyser une réaction sélective ou de participer à un équilibre chimique avec l'analyte [26].

Plusieurs types de récepteurs ont été utilisés comme moyen de reconnaissances moléculaires pour le développement de capteurs électrochimiques, parmi ces récepteurs on a choisi la β -cyclodextrine et l'hétéroplyanion de type Dawson.

I.2.2.2 Transducteur

Le transducteur (semi-conducteur, métal, électrode, etc.) sert à transférer le signal de sortie généré par la réaction chimique au signal électrique qui peut être amplifié et traité par un équipement approprié.

En effet ces transducteurs électrochimiques reposent sur la variation d'un courant, d'une impédance, d'une conductance ou d'un potentiel suite à la reconnaissance moléculaire. Les capteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue peuvent être déclinés sous quatre modes de transduction [27-29] comme dans la figure (I.3).

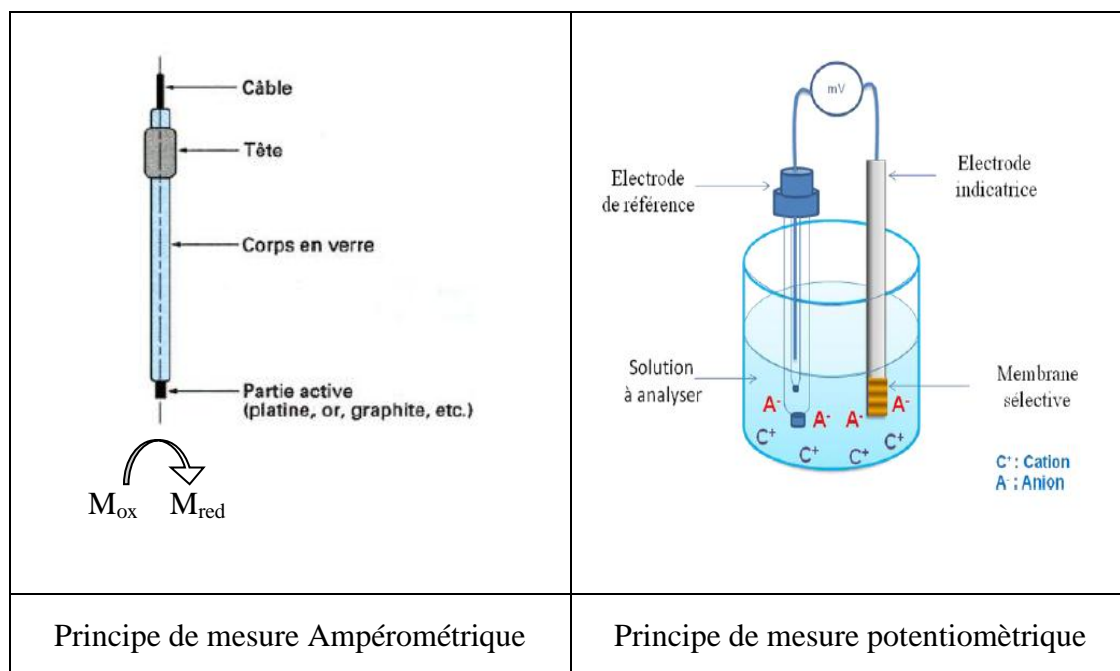


Figure (I.3) : Modes de détection électrochimique [30]

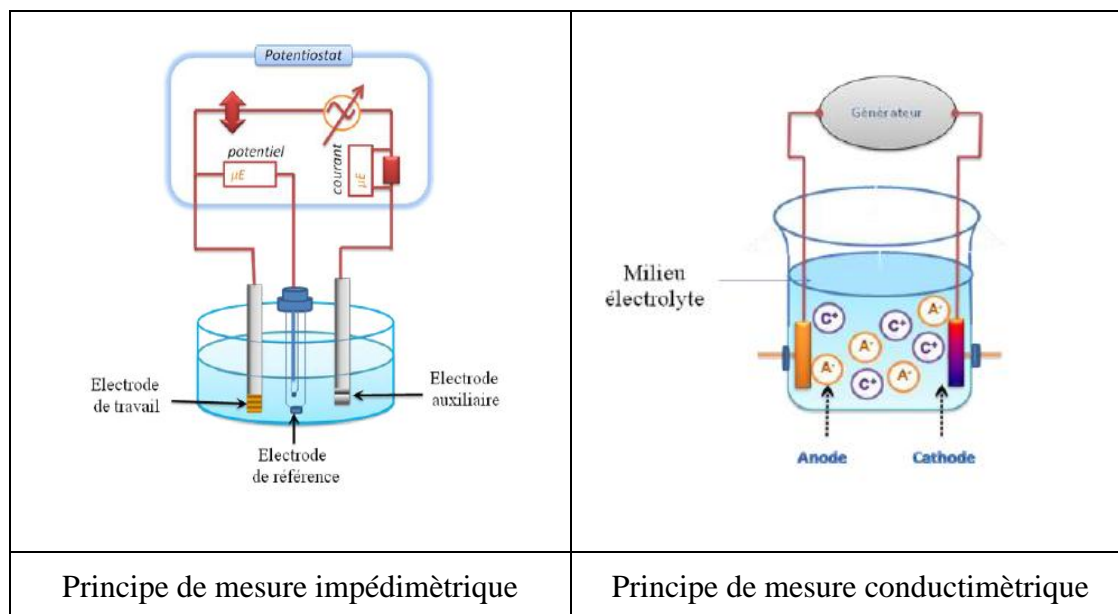


Figure (I.3 (suite)) : Modes de détection électrochimique ^[30].

❖ **Ampérométrie**

L'ampérométrie mesure en continu le courant traversant une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Cette intensité est proportionnelle à la concentration d'espèces électroactives qui seront oxydées ou réduites au niveau de l'électrode indicatrice.

Le sens d'écoulement des électrons de la réaction redox dépend des propriétés de l'analyte et peut être contrôlé par le potentiel électrique appliqué à l'électrode de travail.

Typiquement le courant est mesuré à un potentiel constant et c'est ce qu'on appelle ampérométrie. Si le courant est mesuré pendant des variations contrôlées du potentiel, il s'agit de la voltammétrie ^[31,32].

❖ **Potentiométrie**

La potentiométrie mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence dans une cellule électrochimique quand aucun courant significatif ne circule entre eux. Cette différence de potentiel est proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce déterminant le potentiel et elle est donnée par l'équation de Nernst ^[33].

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_i \quad \text{Equation (I.1)}$$

Où : E^0 est le potentiel normal de l'électrode,

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
T = 298 K, la température absolue,
n est la charge de l'espèce déterminant le potentiel,
F est la constante de Faraday ($96487 \text{ Coulomb.mol}^{-1}$),
 a_i est l'activité de l'espèce déterminant le potentiel.

Il existe deux types fondamentaux de dispositifs potentiométriques:

- Les électrodes sélectives d'ions (ESI) sur laquelle est fixé un récepteur chimique et aussi d'une électrode de référence (une électrode au calomel par exemple). Le potentiel de l'électrode de mesure varie lorsque l'analyte réagit avec le récepteur.
- Les transistors à effet de champ (FET/Field/Effect Transistor). Ces transistors sont sensibles aux charges sur la surface d'une électrode, appelée grille. En modifiant cette grille en une EIS (Electrolyte/Isolant/Semi-conducteur), on obtient un FEC (structure capacitive à effet de champ) qui représente l'association d'un milieu liquide défini par l'électrolyte à un isolant en contact avec un matériau semi-conducteur (figure I. 4) ^[34]. Dans ce qui suit, nous utiliserons la structure EIS comme transducteur dans la fabrication d'un capteur électrochimique à base de β -cyclodextrine pour la détection de m-crésol.

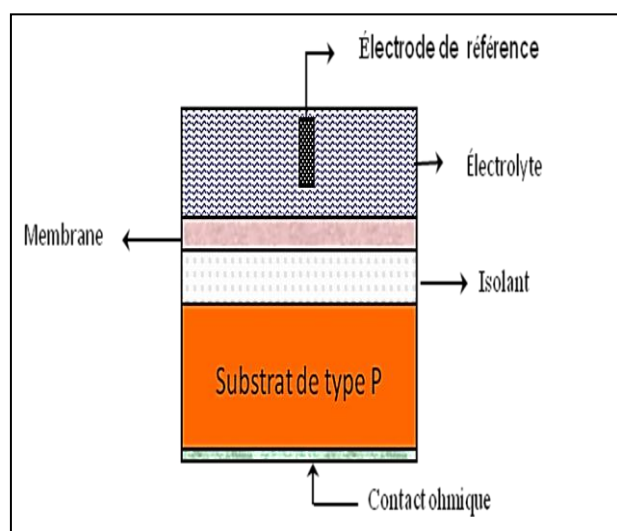


Figure (I.4) : Structure ChemFEC fonctionnalisée par une membrane ^[35]

❖ Impédimétrique

La mesure de la résistance d'une solution permet de déduire la concentration de charge entre deux électrodes ^[36]. Le capteur impédimétrique repose sur la mesure soit de l'impédance soit de la résistance ou la capacitance d'une cellule électrochimique par la technique de la spectroscopie d'impédance (EIS) qui nous permet de visualiser efficacement la structure

réelle de double couche électrique d'une électrode modifiée. Ainsi, l'expression de l'impédance est la suivante :

$$Z^2 = R^2 + \frac{1}{(2fC)^2} \quad \text{Equation (I.2)}$$

Où : Z est l'impédance, R la résistance et C la capacité.

Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à trois électrode, une électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible (récepteur), une électrode de référence et une électrode auxiliaire^[37,38].

❖ Conductimétrie

La conductance électrique G d'un corps, inverse de sa résistance, est proportionnelle à la surface S de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur l^[39,40]:

$$G = \gamma \frac{S}{l} \quad \text{Equation (I.3)}$$

Avec, G conductance (S), γ conductance spécifique ou conductivité, caractéristique du corps ; elle est exprimée en siemens par centimètre. Et le rapport S/l représentant une caractéristique géométrique de la cellule (en cm).

La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface S et la longueur l sont données. L'étalonnage ou le contrôle de la cellule sont effectués en mesurant sa conductance Ge pour un électrolyte de conductivité γ_e connue :

$$k = Ge/\gamma_e \quad \text{Equation (I.4)}$$

Lorsque l'on connaît la constante de conductivité de la cellule k, on peut déterminer la conductivité γ d'un électrolyte quelconque, en mesurant la conductance G de la cellule immergée dans cet électrolyte^[41]:

$$\gamma = G/k \quad \text{Equation (I.5)}$$

I.2.3 Les caractéristiques métrologiques des capteurs

Afin de caractériser les performances du capteur, un ensemble de paramètres est utilisé^[42-46]. Les paramètres les plus importants et leurs définitions sont listés ci-dessous :

I.2.3.1 La sensibilité

Une sensibilité élevée implique la détection de la plus infime quantité de l'analyte. Elle est directement liée à la variation des caractéristiques du capteur suite à l'interaction de la molécule cible avec le récepteur. La définition générale de la sensibilité S est donc le rapport entre le changement du signal mesuré X et la concentration de l'analyte Y :

$$S = \frac{\partial X}{\partial Y} \quad \text{Equation (I.6)}$$

I.2.3.2 La sélectivité

La sélectivité est la capacité du système de détection à mesurer un mesurande cible en présence d'autres interférences. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un analyte sur la sensibilité d'un autre élément interférent pour des concentrations données.

I.2.3.3 Limite de détection (LDD)

La limite de détection est définie comme la plus petite variation de concentration mesurable. Lorsque la sensibilité S est connue, elle peut se calculer à partir des variations aléatoires du signal de mesure. Une définition employée usuellement est donnée par l'équation (I.7) :

$$LDD = \frac{3\sigma}{S} \quad \text{Equation (I.7)}$$

Où σ est l'écart-type des variations du signal de détection.

I.2.3.4 Reproductibilité

C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.

I.2.3.5 Domaine de linéarité

La détermination du domaine de linéarité offre la possibilité de doser l'analyte en question se trouvant dans un échantillon inconnu. Le domaine de linéarité est obtenu après le tracé d'une courbe d'étalonnage (ajout de concentrations croissantes d'analyte). En général, le domaine de linéarité est compris entre la valeur de la limite de détection et la valeur où la sonde est saturée par la cible.

I.2.4 Récepteurs chimiques utilisés

I.2.4.1 β -Cyclodextrine

❖ Historique

Les structures des cyclodextrines (CDs) furent découvertes pour la première fois par Villiers en 1891, il réussit à isoler 3g d'une substance cristalline de composition : $[(C_6H_{10}O_5)_n, 3H_2O]$ obtenue par la digestion de 1000 g d'amidon avec *Bacillus amylobacter*. Il appela ce produit «cellulosine» car il ressemblait à la cellulose en ce qui concerne sa résistance à l'hydrolyse acide et parce qu'il ne présentait pas de propriétés réductrices.

Douze ans plus tard, Schardinger isola la souche microbienne responsable de la formation de ces «cellulosines» et qui était censés être responsables de certains cas d'intoxication alimentaire, ainsi il a continué à étudier le mode de purification et de préparation de ces oligosaccharides cycliques, ou dans les premières publications traitant des cyclodextrines, elles sont nommées dextrines de Schardinger. Il met aussi en lumière la capacité de ces dextrines (α et β) à former des adduits particuliers avec les molécules d'iode.

Au cours des 24 années qui ont suivi la dernière publication de Schardinger (en 1911), ce fut Pringsheim, qui joua le rôle principal dans la recherche sur la cyclodextrine. Il a publié beaucoup, avec un certain nombre de co-auteurs, mais leurs articles sont de valeur limitée. Le mérite de ce groupe est cependant la découverte que les dextrines cristallines et leurs acétates ont une forte tendance à former des complexes avec divers composés organiques.

Dans les années 1930, Freudenberg et al ont mis en évidence que les cyclodextrines sont construites à partir d'unités de D-glucoses liées entre eux par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques. Ils découvrirent que les cyclodextrines étaient capables de former des complexes d'inclusion, et ils déterminent aussi la structure de γ -cyclodextrine.

Après cette découverte, de nombreuses questions sur la formation de ces dextrines à partir d'unités glucopyranoses reliées par des liaisons osidiques furent posées, mais ces ambiguïtés furent vite éclaircies par French en 1961, qui fut le premier à prouver l'existence de dextrines linéaires formées en même temps que les dextrines cycliques. A partir de ce moment, l'étude des cyclodextrines prend un essor considérable dans différents domaines en particulier dans l'industrie pharmaceutique, et le domaine environnemental ^[47].

❖ Structures et propriétés physico-chimiques

Les cyclodextrines sont des entités chimiques d'origine naturelle (oligosaccharides cycliques) provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon par l'amylose de cyclodextrine glycosyl transférase (CGTase) [48]. Ils sont constitués de 6, 7 ou 8 unités de α -D-glucopyranose (α , β et γ -cyclodextrine respectivement) en conformation chaise, reliées entre elles par des liaisons α -1,4 [49]. La structure des CDs en trois dimensions apparaît sous la forme d'un cône tronqué, allié à l'orientation particulière des diverses fonctions hydroxyles des unités glucopyranose, leur confère un caractère amphiphile caractéristique ; une cavité centrale relativement hydrophobe tapissée par des atomes de carbone et d'hydrogène (surface de contact avec la molécule invitée) et un extérieur relativement hydrophile (surface de contact avec le solvant) garni par des groupements hydroxyles primaires (portés par les carbones C₆ autour de l'entrée étroite du cône) et secondaires (portés par les carbones C₂ et C₃ autour de l'entrée large du cône) [50,51], figure (I.5). C'est grâce à cette cavité que les CDs, sont capables de former des complexes d'inclusion avec une large variété de molécules invitées hydrophobes. Une ou deux molécules invitées peuvent être piégées par une, deux ou trois cyclodextrines [52].

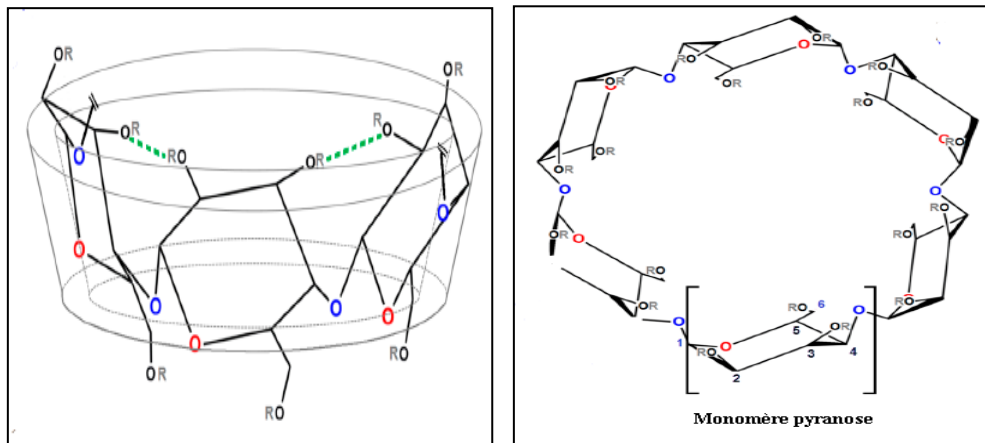


Figure (I.5) : Illustrations schématiques de la structure du cyclodextrines [48]

Les propriétés physico-chimiques essentielles et les dimensions moléculaires des trois cyclodextrines sont données dans le tableau (I.2) et montrent une progression régulière des principales caractéristiques en fonction du nombre d'unité de glucose de la cyclodextrine [53]. Néanmoins la solubilité dans l'eau de la β -cyclodextrine fait figure d'exception puisqu'elle est extrêmement faible comparée à celle des autres cyclodextrines. Cette faible valeur peut être expliquée par la formation d'une ceinture continue de liaisons hydrogène entre les

groupements hydroxyles O₂ et O₃ d'unités de glucose adjacentes qui rend la molécule de β-cyclodextrine plus rigide que les α ou γ- CD, comme le montre la figure (I.6).

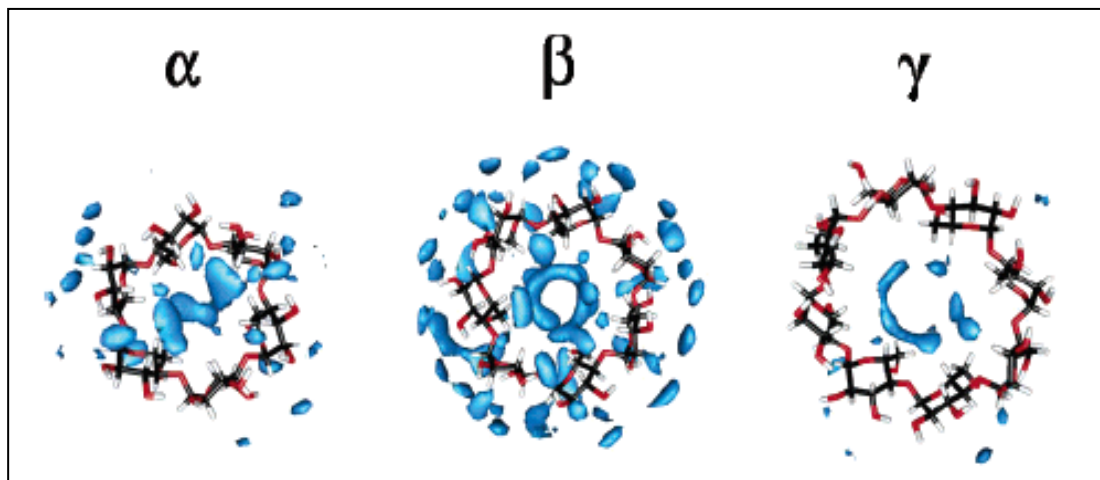


Figure (I.6) : Densités de présence des molécules d'eau au voisinage des cyclodextrines ^[54]

En effet, la formation de cette ceinture continue n'est pas possible pour les α- et γ-cyclodextrines : l'α-cyclodextrine possède une unité de glucose en conformation tendue ce qui ne rend possible que l'établissement de 4 liaisons hydrogène sur les six possibles ; la molécule de β-cyclodextrine est quant à elle non plane et possède une structure moins rigide, ce qui lui confère la plus grande solubilité des trois cyclodextrines les plus communes.

Tableau (I.2) : Principales caractéristiques et dimensions de l' α-, β- et γ-cyclodextrines (données extraites des références [48] et [53])

Cyclodextrine	α-CD	β-CD	γ-CD
Nombre de glucose	6	7	8
Formule brute	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	973	1135	1297
Diamètre interne de la cavité (Å)	4,7 – 5,3	6,0 – 6,5	7,5 – 8,3
Diamètre externe de la cavité (Å)	14,6 ± 00,4	15,4 ± 00,4	17,5 ± 00,4
Solubilité dans l'eau à 25°C (g.L ⁻¹)	14,5	01,85	23,2

Par ailleurs les cyclodextrines montrent une bonne stabilité en conditions alcalines mais peuvent être dégradées par hydrolyse acide ce qui conduit à la formation de glucose, détruisant ainsi la structure de la cyclodextrine. Elles présentent également une très faible

cyto-toxicité qui peut être pratiquement éliminée par modifications chimiques des cyclodextrines ^[54].

❖ Application des cyclodextrines

La propriété d'inclusion des cyclodextrines, mise en évidence dans les années 1930 et largement acceptée à partir des années 1950, est à l'origine de la plupart des applications industrielles. Grâce à cette propriété, les cyclodextrines sont impliquées dans différents domaines industriels, tels que la pharmacie, la chimie analytique, l'environnement, la cosmétique, le textile, l'alimentation,.....etc.

Dans le domaine pharmaceutique, les CDs et leurs dérivés ont été utilisés soit pour complexer des médicaments, soit comme additifs auxiliaires tels que solubilisant, diluants ou ingrédients pour améliorer les propriétés physico-chimiques des médicaments, ou pour augmenter la biodisponibilité de fragments peu solubles.

Dans les industries de la nourriture, des cosmétiques, de la toilette et du tabac, les CDs ont été largement utilisés soit pour la stabilisation des arômes et des parfums, soit pour l'élimination des goûts indésirables, des contaminations microbiologiques et autres composés indésirables.

Elles jouent un grand rôle dans les sciences environnementales, notamment pour la solubilisation de contaminants organiques, pour l'enrichissement et le déplacement des polluants organique et des métaux lourds du sol de l'eau et de l'atmosphère ^[52,55]. Les cyclodextrines sont aussi largement utilisés dans le domaine des (bio) capteurs afin de déterminer et d'éliminer les agents contaminants comme le phénol, le p-chlorophénol ou le benzène dans les milieux aqueux. Dans ce qui suit, nous citons quelques travaux antérieurs publiés dans la littérature :

En 2007, El-Hady ^[56] a élaboré un capteur sélectif et sensible à base d'hydroxypropyl- β -cyclodextrine pour la surveillance simple de la (+)-catéchine dans certaines boissons commerciales et fluides biologiques. La voltammétrie cyclique C(V) a été utilisée pour étudier le mécanisme électrochimique de la catéchine au niveau du capteur électrochimique modifié. Une gamme de linéarité allant jusqu'à 7,20 et 4,20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de catéchine a été obtenue respectivement en voltammétrie anodique et cathodique. La limite de détection est de l'ordre de 0,12 et 0,30 ng mL^{-1} . La méthode proposée a été appliquée avec succès à la détermination sélective de la catéchine dans certaines boissons commerciales telles que le thé, le cacao et le café, avec des quantités acceptables (98-102%).

En 2012, Zhu et al ^[57] ont proposé un capteur électrochimique pour la détection de naphthols à base de nanoparticules d'or / hybrides de microsphères de carbone dopées par de l'azote creux fonctionnalisés avec SH- β -cyclodextrine.

Par rapport à d'autres capteurs électrochimiques développés précédemment, l'électrode proposée donne des limites de détection améliorées d'environ quatre fois pour 1-NAP (1,0 nM) et deux ordres de grandeur pour 2-NAP (1,2 nM). Les gammes de réponses linéaires du 1-NAP et du 2-NAP sont à la fois de 2-150 nM.

En 2016, Jeong et al ^[58] ont fabriqué un capteur chiral électrochimique à base de β -cyclodextrine déposée sur l'électrode de carbone pour la détection chirale des énantiomères. La réussite de la fabrication a été confirmée par l'intermédiaire de l'angle de contact, du microscope électronique à balayage (MEB), de la microscopie à force atomique (MFA), de la spectroscopie photoélectronique aux rayons X et de la voltammétrie cyclique V(C).

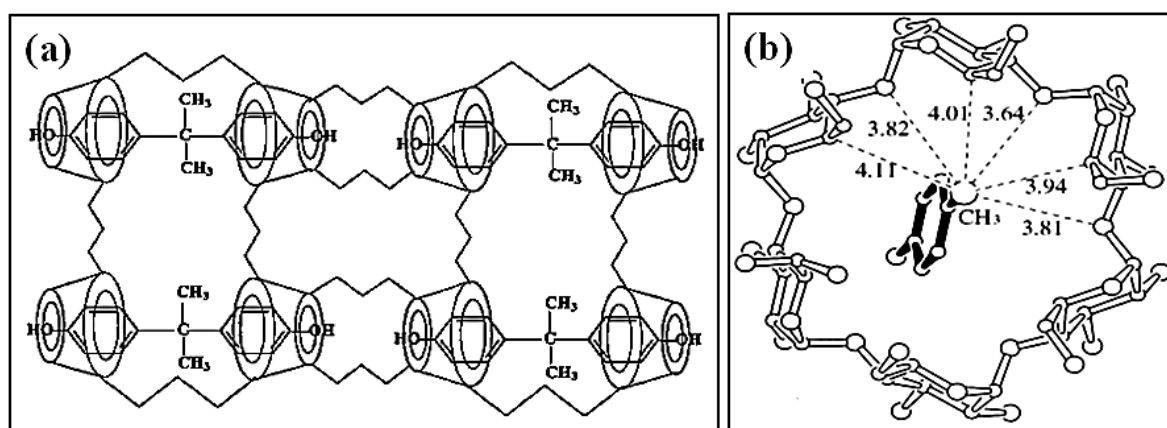
❖ Propriétés d'inclusion et de complexation

La caractéristique la plus notable des cyclodextrines est leur capacité à former des complexes d'inclusion solides (complexes hôte-invité) avec une très large gamme de composés solides, liquides et gazeux par une complexation moléculaire.

Le caractère hydrophobe de la cavité de la CD permet d'inclure des molécules dites « invitées » dont l'hydrophobicité et la taille correspondent à celles de la cavité tandis que les fonctions hydroxyles assurent une bonne solubilisation des complexes dans l'eau. Une ou plusieurs molécules peuvent être « encapsulées » dans une, deux, et même parfois trois molécules de cyclodextrine. Aucune liaison covalente n'est rompue ou formée lors de la formation du complexe d'inclusion.

La nature exacte des interactions mises en jeu dans la formation d'un composé d'inclusion n'est pas encore parfaitement établie. Elle dépend du substrat considéré. Un des facteurs déterminants est d'ordre géométrique : la partie incluse doit évidemment avoir une taille plus petite que celle de la cavité de la cyclodextrine considérée. Les tailles respectives de la cyclodextrine et du substrat conditionnent généralement la stœchiométrie du complexe. Les interactions mises en jeu lors de la complexation peuvent être de natures différentes : interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals, interactions hydrophobes et les liaisons d'hydrogène.

Notons l'importance de l'eau dans le processus d'inclusion. La principale force gouvernant la formation de ces complexes est la stabilisation énergétique du système par le remplacement, dans la cavité, des molécules d'eau à haute enthalpie par des molécules hydrophobes qui créent des associations de type « apolaires-apolaires ». Autrement dit, l'exclusion des molécules d'eau suite à l'inclusion du composé « invité » dans la cavité de la CD peut être considérée comme une des étapes clés de la complexation ^[52,59]. Il existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes d'inclusion avec divers arrangements structuraux et stœchiométries entre l'hôte et l'invité, comme le montre la figure (I.7).



**Figure (I.7) : (a) Complexe d'inclusion β -CD- Bisphénol A. D'après ^[60]
et (b) La structure cristalline du complexe α -CD-*p*-crésol ^[61]**

Nous avons vu dans cette partie que les CDs et leurs dérivés sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications, elles possèdent la capacité de complexer de nombreuses molécules et d'en modifier ainsi les propriétés physico-chimiques, ce qui en fait des molécules très attractives pour la fabrication de nombreux capteurs électrochimiques. Notons enfin, que ces CDs sont produits à partir d'une ressource renouvelable, ce qui laisse penser qu'elles seront disponibles à des prix raisonnables pour longtemps encore.

I.2.4.2 Les hétéropolyanions

❖ Définition

Les polyoxométallates (POMs) constituent une famille très étendue de clusters moléculaires métal-oxygène dont les premiers éléments sont connus depuis près de deux siècles ^[62-65]. Le schéma suivant résume la filiation simple, qui à partir de la brique élémentaire $[\text{MO}_x]^{n-}$, conduit aux polyanions par polycondensation, à pH contrôlé.

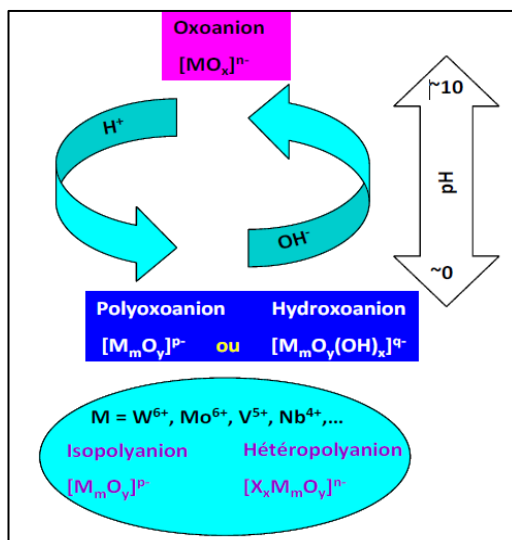


Figure (I.8) : Formation des polyanions

On obtient des isopolyanions (IPAs), de formule $[M_m O_y]^{p-}$, lorsque la condensation a lieu entre des atomes de même nature. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente, on obtient un hétéropolyanion (HPA) de formule $[X_x M_m O_y]^{q-}$. Le métal M représente d'une façon générale l'atome de tungstène, de molybdène, de vanadium, de niobium,.....etc., dans l'état d^0 ou un mélange de ces éléments dans leur plus haut degré d'oxydation. L'hétéroélément X est en général un atome de phosphore, d'arsenic, de silicium ou tout autre élément de transition, ou même un élément non-métallique. Il convient de souligner que l'extrême diversité des POMs est, en partie, liée au fait que presque tous les éléments de la classification périodique peuvent y être incorporés.

Les polyanions constituent des arrangements thermodynamiquement stables, même si leur formation, surtout dans le cas des composés polytungstiques, est au moins partiellement, contrôlée par la cinétique ^[66]. Le mécanisme intime de la formation reste mal connu, même dans les exemples où existent des données complètes sur les équilibres. De nombreux facteurs interviennent sur les équilibres en solution, rendant impossible de spécifier les étapes multiples d'une séquence de synthèse comme en chimie organique.

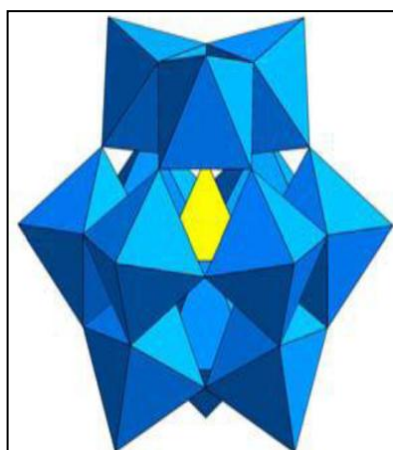
Cependant, il existe une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation partielle des polyanions déjà formés ou de leurs transformations en d'autres polyanions. Par exemple, la stratégie classique pour préparer des polytungstates substitués par les métaux de transition est fondée sur la réaction simple de l'ion métallique sur le polyanion lacunaire. La structure du groupe de départ est conservée si la forme lacunaire utilisée est stable dans le milieu réactionnel. D'autres méthodes rationnelles de synthèse stéréospécifiques de composés

substitués à partir de composés lacunaires appropriés ont été aussi établis [66, 67]. Mise à part leur grande diversité structurale, les HPAs présentent également de nombreuses propriétés et applications intéressantes.

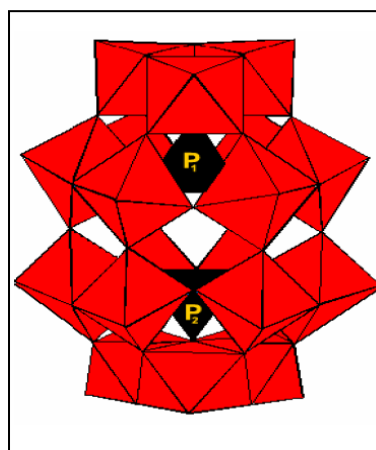
❖ Différentes structures des hétéropolyanions

Il est important de rappeler que les HPAs sont caractérisés par le rapport M/X , où X désigne l'atome central autour duquel s'effectue la condensation et M l'élément métallique condensé. Dans ce paragraphe, nous insisterons sur les structures de base qui sont représentées sur la figure (I.9). [68-71].

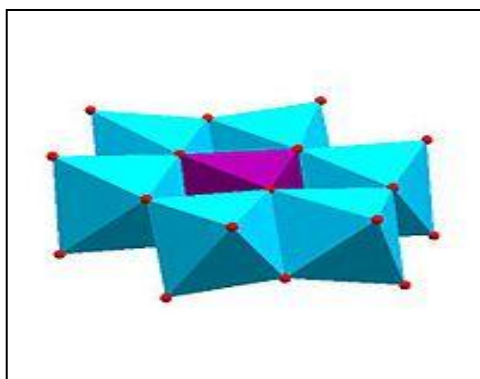
- Structure de Keggin $(X^{n+}M_{12}O_{40})^{(8-n)-}$.
- Structure de Dawson $((X^{n+})_2M_{18}O_{62})^{(16-2n)-}$.
- Structure d'Anderson $(XM_6O_{24})^{n-}$.
- Structure de Lindqvist $(M_6O_{19})^{n-}$.



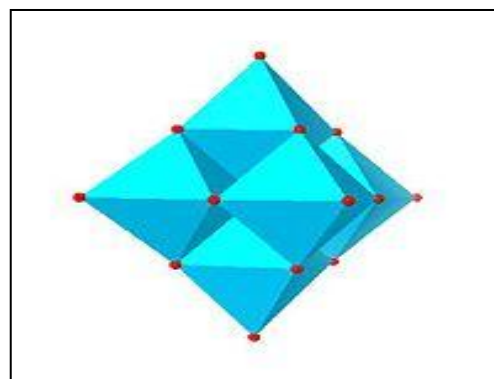
Structure Keggin



Structure Dawson



Structure d'Anderson



Structure Lindqvist

Figure (I.9) : Différentes structures des hétéropolyanions

De notre part nous nous intéressons aux hétéropolyanions de type Dawson. Les dérivés de cette structure font l'objet de notre étude.

❖ Structure de Dawson

Cette structure a été établie pour la première fois en 1953^[72] par Wells-Dawson mais avait déjà proposée auparavant par Wells en 1945 et elle a été affinée par d'Amour. La structure est formée d'un empilement d'octaèdres autour d'un hétéroélément (P). L'association d'octaèdres MO_6 dans lesquels l'atome métallique est au centre et dont les sommets sont constitués d'atomes d'oxygène conduit à deux types de groupements (Figure I.10).

- Les groupements dimétalliques M_2O_{10} qui résultent de la condensation suivant une arête de deux octaèdres MO_6 .
- Les groupements trimétalliques M_3O_{13} qui résultent de l'union de trois octaèdres MO_6 mettant deux à deux une arête en commun.

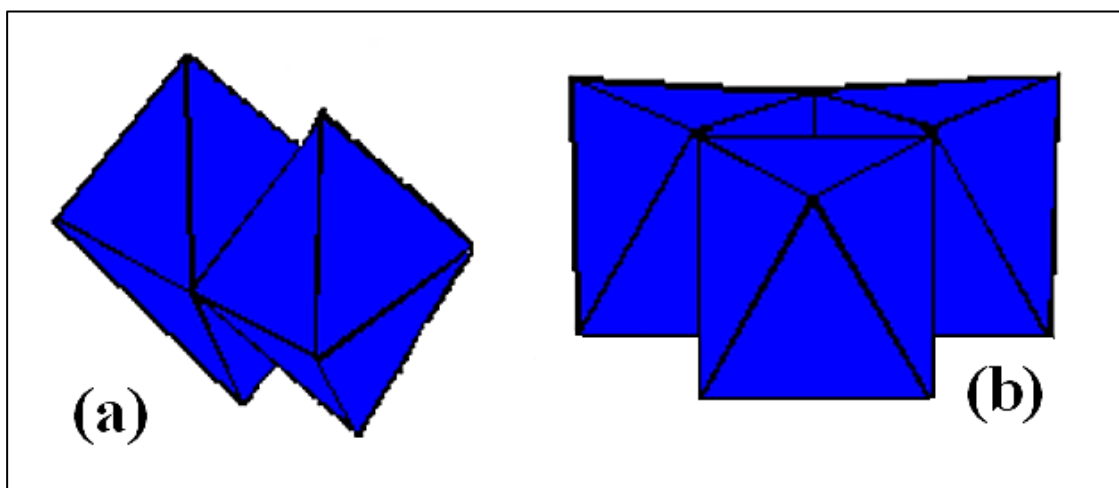


Figure (I.10) : Représentation d'un groupement (a) dimétallique et (b) trimétallique

Une des plus importantes propriétés des hétéropolyanions réside dans leur capacité à perdre par hydrolyse partielle, selon le pH, un ou plusieurs groupes oxométalliques, formant ainsi des nouveaux composés appelés lacunaires, prenons comme exemple la synthèse de α - $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (en abrégé α - As_2W_{18}) (Figures I.11).

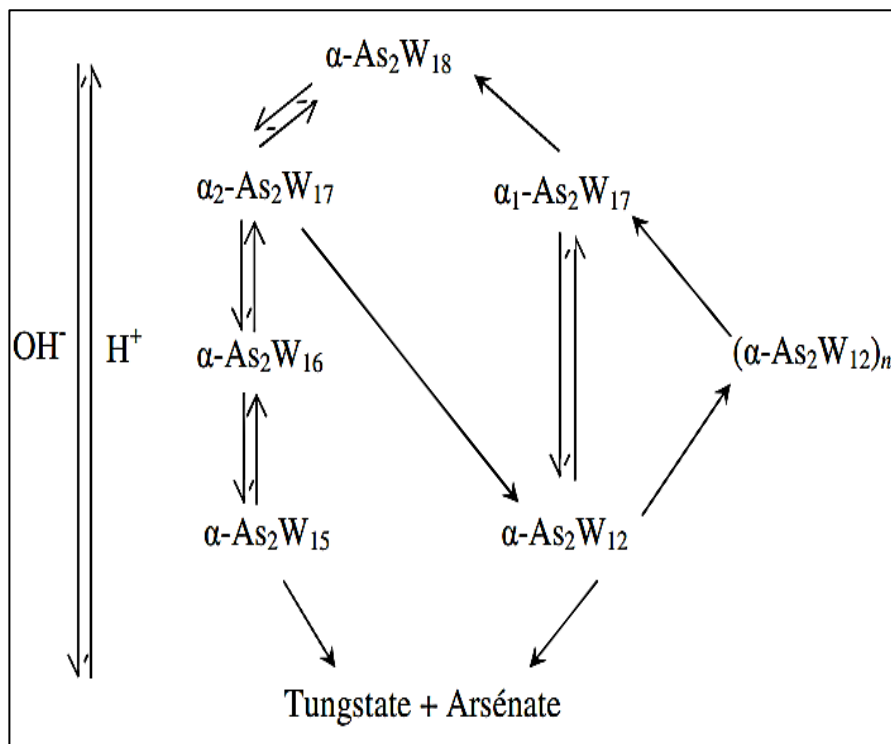


Figure (I.11) : Différents dérivés de la structure de Dawson $\alpha\text{-[As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ obtenus en solution aqueuse en fonction du pH ^[73]

❖ Applications des HPAs en électrochimie

Les hétéropolyanions de Dawson sont utilisés dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'électrocatalyse, la médecine, le magnétisme, la science des matériaux, le traitement des déchets radioactifs,.....etc.

Dans le domaine d'électrochimie plusieurs travaux ont montré que de nombreux HPAs, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que FeIII, CuII...etc., peuvent exercer une activité catalytique très efficace. A titre d'exemple, certains HPAs peuvent transformer les oxydes d'azote comme NO_2^- , NO_3^- ainsi que NO pour former d'autres composés moins toxiques comme N_2O ^[74,75]. On peut, également réduire l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène jusqu'au stade de formation de l'eau ^[76, 77]. Les résultats concernant la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être utilisés pour améliorer le fonctionnement des piles à combustible.

Les HPAs peuvent être utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode comme le carbone vitreux par exemple: la modification donne une

activation efficace de la surface de l'électrode vis à vis de la réaction de dégagement d'hydrogène et de la réduction de l'oxygène ^[78].

Dans le domaine de la recherche concernant l'élimination des polluants environnementaux, les nano-composites HPA/matériau nano-carboné ont été utilisés pour la détection d'un grand nombre d'analytes organiques et inorganique, parmi lesquels on peut citer le glucose, l'acide ascorbique, le peroxyde d'hydrogène et le bromate ^[79-82]. Ces études ont favorisé le développement d'électrodes modifiées pour la détection des polluants environnementaux.

CONCLUSION

Les écosystèmes aquatiques sont des milieux très fragiles et sont soumis de plus en plus aux pressions anthropiques et aux polluants de diverses natures. Les conséquences d'une pollution n'étant généralement pas visible immédiatement, il est impératif de mettre en place à la fois une législation adéquate et des contrôles de la qualité des eaux rigoureux. Plusieurs types d'analyses au laboratoire sont de choix : les analyses physico-chimiques et biologiques et les bioessais écotoxicologiques. Mais comme ces analyses sont décalées dans le temps, ils ne permettent pas un suivi en continu et *in situ* des écosystèmes. Les seuls systèmes capables d'une analyse rapide, sur site et en continu sont les capteurs chimiques.

Dans ce chapitre nous avons étudié les multiples caractéristiques et propriétés des capteurs ainsi que les principales composantes impliquées dans leur construction. Parmi ces composants, nous avons choisi les récepteurs (β -cyclodextrine et hétéropolyanions) qui sont largement employées en raison de leur faible coût et leur accessibilité d'identifier les polluants organiques. Donc nous avons décidé d'utiliser des capteurs électrochimiques sur lesquels, sont déposés ces récepteurs. Les capteurs développés ont été appliqués à la détection de *m*-crésol. L'élaboration et la caractérisation de ces capteurs seront discutées dans les prochains chapitres.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Bontoux, " Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson", Cebedoc, Liège, (1993), 169 pages.
- [2] F. Ramade, " Dictionnaire encyclopédique des pollutions". Ediscience international, Paris, (2000), 689 pages.
- [3] Y. Liu, S. Zhou, F. Yang, H. Qin, Y. Kong, " Degradation of phenol in industrial wastewater over the F-Fe/TiO₂ photocatalysts under visible light illumination", Chemical Engineering, 24 (2016) 1712 – 1718.
- [4] Y. Jiang, L. Wei, H. Zhang, K. Yang, H. Wang, "Removal performance and microbial communities in a sequencing batch reactor treating hypersaline phenol-laden wastewater ", Bioresource Technology, 218 (2016) 146 – 152.
- [5] Z. Wei, F. Liang, Y. Liu, W. Luo, J. Wang, W. Yao, Y. Zhu, "Photoelectrocatalytic degradation of phenol-containing wastewater by TiO₂/g-C₃N₄ hybrid heterostructure thin film", Applied Catalysis B: Environmental, 201 (2017) 600 – 606.
- [6] X. Wei, T. Gilevska, F. Wetzig, C. Dorer, H. H. Richnow, C. Vogt, "Characterization of phenol and cresol biodegradation by compound-specific stable isotope analysis", Environmental Pollution, 210 (2016) 166 – 173.
- [7] G. Zhao, S. Chen, Y. Ren, C. Wei, "Interaction and biodegradation evaluate of *m*-cresol and quinoline in co-exist system", International Biodeterioration & Biodegradation, 86 (2014) 252 – 257.
- [8] Y. Li, Z. Liu, W. Xue, S. P. Crossley, F. C. Jentoft, S. Wang, "Hydrogenation of *o*-cresol on platinum catalyst: Catalytic experiments and first-principles calculations", Applied Surface Science, 393 (2017) 212 – 220.
- [9] J. M. Sanders, J. R. Bucher, J. C. Peckham, G. E. Kissling, M. R. Hejtmancik, R. S. Chhabra, "Carcinogenesis studies of cresols in rats and mice", Toxicology, 257 (2009) 33 – 39.
- [10] A. B. Vermette, " Removal of cresols from synthetic wastewater using laccase", Electronic Theses and Dissertations, (2000).
- [11] D. J. Hopper, D. G. Taylor, "Pathways for the degradation of *m*-cresol and *p*-cresol by *Pseudomonas putida*", Bacteriology, 122 (1975) 1 – 6.
- [12] Y. Chen, R. Lv, F. Wang, L. Li, "Determination and modeling of liquid-liquid equilibrium for ternary mixtures of methyl isopropyl ketone, cresol isomers and water", Fluid Phase Equilibria, 429 (2016) 107 – 112.
- [13] V. Kavitha, K. Palanivelu, "Destruction of cresols by Fenton oxidation process", Water Research, 39 (2005) 3062 – 3072.
- [14] D. C. Thompson, K. Perera, R. Fisher, and K. Brendel , "Cresol isomers : Comparison of toxic potency in rat liver slices", Toxicology and applied pharmacology, 125 (1994) 51 – 58.
- [15] W. M. B. Deichmann, S. Witherup, "Phenol studies VI: The acute and comparative toxicity of phenol and *o*-, *m*- and *p*-cresols for experimental animals", Pharmacology and Experimental Therapeutics, 80 (1944) 233 – 240.
- [16] W. Zmudziński, "Removal of *o*-cresol from Water by Adsorption/ Photocatalysis", Environmental Studies, 6 (2010) 1353 – 1359.

- [17] W. Qin, X. Liu, H. Chen, and J. Yang, "Amperometric sensors for detection of phenol in oilfield wastewater using electrochemical polymerization of zincon film", *Analytical Methods*, 6 (2014) 5734 – 5740.
- [18] M. T. Sulak, E. Erhan, B. Keskinler, "Electrochemical phenol biosensor configurations based on nanobiocomposites", *Sensors and Materials*, 24 (2012) 141 – 152.
- [19] A. S. Adekunle, O. A. Arotiba, B. O. Agboola, N. W. Maxakato, B. B. Mamba, "Voltammetric and impedance studies of phenols and its derivatives at carbon nanotubes/prussian blue films platinum modified electrode", *Electrochemical Science*, 7 (2012) 8035 – 8051.
- [20] S. K. Lunsford, M. K. Hughes, P. K. Q. Nguyen, "Electrochemistry experiments to develop novel sensors for real-world applications", *Systemics, Cybernetics and Informatics*, 11 (2013) 32 – 35.
- [21] R. J. Stetter, W. R. Penrose, S. Yao, "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS", *The Electrochemical Society*, 150 (2003) 11 – 16.
- [22] C. Zhao, H. Jin, R. Gui, Z. Wang, "Facile fabrication of dual-ratiometric electrochemical sensors based on a bare electrode for dual-signal sensing of analytes in electrolyte solution", *Sensors and Actuators B*, 242 (2017) 71–78.
- [23] A. C. Power, A. Morrin, "Electroanalytical Sensor Technology", *Electrochemistry*, Dr. Mohammed Khalid (Ed), InTech (Pub), (2013), 208 pages.
- [24] Y. Ma, X. L. Shen, Q. Zeng, H. S. Wang, L. S. Wang, "A multi-walled carbon nanotubes based molecularly imprinted polymers electrochemical sensor for the sensitive determination of HIV-p24", *Talanta*, 164 (2017) 121 – 127.
- [25] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, and M. V. B. Zanoni, "Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry", *The Brazilian Chemical Society*, 14 (2003) 159 – 173.
- [26] S. Coyle, V. F. Curto, F. Benito-Lopez, L. Florea, D. Diamond, "Wearable bio and chemical sensors", *Wearable Sensors*, E. Sazonov and M. Neuman (Ed), Elsevier (Pub), 2014, 656 pages.
- [27] G. Evtugyn, "Biosensors: Essentials", B. Carpenter and al (Ed), Springer (Pub), (2014), 274 pages.
- [28] P. B. Lippa, L. J. Sokoll, D. W. Chan, "Immunosensors - principles and applications to clinical chemistry", *Clinica Chimica Acta*, 314 (2001) 1 – 26.
- [29] D. R. Thevenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended denitions and classication", *Biosensors and Bioelectronics*, 16 (2001) 121 – 131.
- [30] I. Hafaid, "Etude physicochimique de capteurs base de nanomatériaux pour des applications biomédicales", Thèse de doctorat, Université INSA de Lyon, 2009.
- [31] D. Grieshaber, R. Mackenzie, J. Voros, E. Reimhult, "Electrochemical biosensors - sensor principles and architectures", *Sensors*, 8 (2008) 1400 – 1458.
- [32] Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, G. Li, "Electrochemical Sensors for Clinic Analysis", *Sensors*, 8 (2008) 2043 – 2081.
- [33] C. Brett, "Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples", *Pure and applied chemistry*, 73 (2001), 1969 – 1977.
- [34] P. Temple-Boyer, J. Launay, G. Sarrabayrouse, A. Martinez, "Amplifying structure for the development of field-effect capacitive sensors", *Sensors and Actuators B*, 86 (2002) 111 – 121.

- [35] R. J. Siqueira, H. M. Abouzar, A. Poghossian, V. Zucolotto, N. O. Oliveira, M. J. Schöning, "Penicillin biosensor based on a capacitive field-effect structure functionalized with a dendrimer/carbon nanotube multilayer", *Biosensors and bioelectronics*, 25 (2009) 497 – 501.
- [36] C. M. A. Brett, A. M. Oliveira-Brett, "Electrochemical sensing in solution—origins, applications and future perspectives", *Solid State Electrochemistry*, 15 (2011) 1487 – 1494.
- [37] N. Sakly, M. Souiri, F. F. Romdhane, H. B. Ouada, N. Jaffrezic-Renault, "Platinum electrode functionalized with calix[4]arene thin films for impedimetric detection of sodium ions", *Materials Science and Engineering C*, 21 (2002) 47 – 53.
- [38] J. G. Guan, Y. Q. Miao, J. Q. Zhang, "Impedimetric Biosensors", *Bioscience and Bioengineering*, 97 (2004) 219 – 226.
- [39] M. M. Rahman, A. J. Ahammad, J. H. Jin, S. J. Ahn, and J. J. Lee, "A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides", *Sensors*, 10 (2010) 4855 – 4886.
- [40] M. Pohanka, P. Skládal, "Electrochemical biosensors – principles and applications", *Applied Biomedicine*, 6 (2008) 57 – 64.
- [41] A. S. Jdanova, S. Poyard, A. P. Soldatkin, N. Jaffrezic-Renault and C. Martelet, "Conductometric urea sensor. Use of additional membranes for the improvement of its analytical characteristics", *Analytica chimica Acta*, 321(1996) 35 – 40.
- [42] V. E. Bochenkov, G. B. Sergeev, "Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures", *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, 3 (2010) 31 – 52.
- [43] D. R. Thevenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification", *Pure and Applied Chemistry*, 71 (1999) 2333 - 2348.
- [44] K. Zadeh, "Sensors Characteristics", *Sensors an Introductory Course*, Springer, 2013, 196 pages.
- [45] D. A. Arinbruster, M. D. Tillman, L. M. Hubbs, "Limit of Detection (LOD)/Limit of Quantitation (LOQ): Comparison of the Empirical and the Statistical Methods Exemplified with GC-MS Assays of Abused Drugs", *Clinical Chemistry*, 40 (1994) 1233 – 1238.
- [46] E. Desimoni, B. Brunetti, "About Estimating the Limit of Detection by the Signal to Noise Approach", *Pharmaceutica Analytica Acta*, 6 (2015) 1 – 4.
- [47] J. Szejtli, "Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry", *Chemical Reviews*, 98 (1998) 1743 – 1753.
- [48] M. P. d. Cagno, "The potential of cyclodextrins as novel active pharmaceutical ingredients", *Molecules*, 22 (2017) 1 – 14.
- [49] C. D. Donato, M. Lavorgna, R. Fattorusso, C. Isernia, M. Isidori, G. Malgieri, "Alpha- and Beta-Cyclodextrin inclusion complexes with 5-fluorouracil: characterization and cytotoxic activity evaluation", *Molecules*, 21 (2016) 1 – 14.
- [50] W. Chen, C. E. Chang, M. K. Gilson, "Calculation of cyclodextrin binding affinities: energy, entropy, and implications for drug design", *Biophysical*, 87 (2004) 3035 – 3049.
- [51] M. Vinodh, F. H. Alipour, A. A. Mohamod, T. F. Al-Azemi, "Molecular assemblies of porphyrins and macrocyclic receptors: recent developments in their synthesis and applications", *Molecules*, 17 (2012) 11763 – 11799.

- [52] E. M. M. Del Valle, "Cyclodextrins and their uses", *Process Biochemistry*, 39 (2004) 1033 – 1046.
- [53] D. Locke, I. V. Koreen, J. Y. Liu, A. L. Harris, "Reversible pore block of connexin channels by cyclodextrins", *Biological Chemistry*, 279 (2004) , 22883 – 22892.
- [54] G. Fleury, "Des polyrotaxanes de haute masse moléculaire au réseau topologique : les gels à points de réticulation glissants", thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 2005.
- [55] B. Voncina, V. Vivod, "Cyclodextrins in Textile Finishing", *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, Dr. Melih Gunay (Ed), InTech (Pub), (2013), 268 pages.
- [56] D. A. El-Hady, "Selective and sensitive hydroxypropyl- β -cyclodextrin based sensor for simple monitoring of (+)-catechin in some commercial drinks and biological fluids", *Analytica chimica acta*, 593 (2007) 178 – 187.
- [57] G. Zhu, P. Gai, Y. Yang, X. Zhang, J. Chen, "Electrochemical sensor for naphthols based on gold nanoparticles/hollow nitrogen-doped carbon microsphere hybrids functionalized with SH- β -cyclodextrin", *Analytica chimica acta*, 723 (2012) 33 – 38.
- [58] Y. R. Jeong, S. R. Lee, P. S. Son, H. S. Choi, "Fabrication of electrochemical chiral sensor based on β -cyclodextrin and their Electrochemical Enantioselective recognition", *Sensor Letters*, 14 (2016) 460-467.
- [59] N. Funasaki, S. Ishikawa, S. Neya, "Advances in physical chemistry and pharmaceutical applications of cyclodextrins", *Pure Applied Chemistry*, 80 (2008), 1511 – 1524.
- [60] X. Wang, H. Zeng, Y. Wei, J. M. Lin, "A reversible fluorescence sensor based on insoluble β -cyclodextrin polymer for direct determination of bisphenol A (BPA)", *Sensors and Actuators B*, 114 (2006), 565 – 572.
- [61] S. Muraoka, O. Matsuzaka, S. Kamitori, K. Okuyama, "Crystal structures of cyclomaltohexaose (α -cyclodextrin) complexes with p-chlorophenol and p-cresol", *Carbohydrate Research*, 320 (1999) 261 – 266.
- [62] Z. Huang, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, C. L. Hill, "Spectroscopic studies of light-driven water oxidation catalyzed by polyoxometalates", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 11850 – 11859.
- [63] J. W. Zhao, Y. Z. Li, L. J. Chen, Y. G. Yang, "Research progress on polyoxometalate-based transition-metal–rare-earth heterometallic derived materials: synthetic strategies, structural overview and functional applications", *Chemical Communications*, 52 (2016) 4418 – 4445.
- [64] H. N. Miras, D. Stone, D. L. Long, E. J. McInnes, P. Kögerler, L. Cronin, "Exploring the structure and properties of transition metal templated {VM17 (VO₄)₂} Dawson-like capsules", *Inorganic chemistry*, 50 (2011) 8384 – 8391.
- [65] Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Irlé, "Super-reduced polyoxometalates: excellent molecular cluster battery components and semipermeable molecular capacitors", 136 (2014) 9042 – 9052.
- [66] A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, "Hybrid organic– inorganic polyoxometalate compounds: from structural diversity to applications", *Chemical reviews*, 110 (2010) 6009 – 6048.
- [67] R. Contant, G. Herveb, "The heteropolyoxotungstates: Relationships between routes of formation and structures", *Reviews in Inorganic Chemistry*, 22 (2002) 63 – 112.

- [68] B. Dawson, "The structure of the 9 (18)-heteropoly anion in potassium 9 (18)-tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$ ", *Acta Crystallographica*, 6 (1953) 113 – 126.
- [69] S. Jones, "Design and Synthesis of Solid State Materials Constructed from Polyoxomolybdate Clusters", PhD Thesis, Syracuse University, U.S.A (2012).
- [70] E.F. Wilson, "Synthesis, structure and mechanism of polyoxometalate self-assembly: Towards designed nanoscale architectures", PhD Thesis, University of Glasgow, Écosse (2009).
- [71] V. Shivaiah, T. Chatterjee, K. S. Das, "Coordination of lanthanide cation to an Anderson type polyoxometalate anion leads to isomorphous metal-oxide based one-dimensional inorganic solids: Synthesis, crystal structure and spectroscopy", 126 (2014) 1525 – 1533.
- [72] H. D'Amour, "Vergleich der heteropolyanionen $[PMo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$, $[P_2Mo_{18}O_{62}]_6^-$ und $[P_2W_{18}O_{62}]_6^-$ ", *Acta Crystallographica Section B*, 32 (1976) 729 – 740.
- [73] R. Contant, R. Thouvenot, "Hétéropolyanions de type Dawson. 2. Synthèses de polyoxotungstoarsénates lacunaires dérivant de l'octadécatingstodiarsénate. Étude structurale par RMN du tungstène-183 des octadéca (molybdotungstovanado) diarsénates apparentés", *Canadian journal of chemistry*, 69 (1991) 1498 – 1506.
- [74] B. Keita, I. M. Mbomékalé, L. Nadjo, R. Contant, " $[H_4AsW_{18}O_{62}]_7^-$, A novel Dawson heteropolyanion and two of its sandwich-type derivatives $[Zn_4(H_2O)_2(H_4AsW_{15}O_{56})_2]_{18^-}$, $[Cu_4(H_2O)_2(H_4AsW_{15}O_{56})_2]_{18^-}$: cyclic voltammetry and electrocatalytic properties towards nitrite and nitrate", *Electrochemistry communications*, 3 (2001) 267 – 273.
- [75] A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, "Efficient conversion of NO into N_2O by selected electroreduced heteropolyanions", *New Journal of Chemistry*, 22 (1998) 83 – 86.
- [76] J. E. Toth, J. D. Melton, D. Cabelli, B. H. J. Bielski, F. C. Anson, "Electrochemistry and redox chemistry of aquaferrotungstosilicate, $H_2OFeIII SiW_{11}O_{395}$, in the presence of hydrogen peroxide and hydroxyl", 29 (1990) 1952 – 1957.
- [77] B. Keita, M. Benaissa, L. Nadjo, R. Contant, "Dioxygen and hydrogen peroxide electrocatalytic reduction: evidence for a cooperativity of Mo and Cu centres in substituted heteropolyanions", *Electrochemistry communications*, 4 (2002) 663 – 668.
- [78] B. Keita, L. Nadjo, "New oxometalate-based materials for catalysis and electrocatalysis", *Materials chemistry and physics*, 22 (1989) 77 – 103.
- [79] X. Li, Q. Zhu, S. Tong, W. Wang, W. Song, "Self-assembled microstructure of carbon nanotubes for enzymeless glucose sensor", *Sensors and Actuators B*, 136 (2009) 444 – 450.
- [80] W. Zhang, D. Du, D. Gunaratne, R. Colby, Y. Lin, J. Laskin, "Polyoxometalate-Graphene Nanocomposite Modified Electrode for Electrocatalytic Detection of Ascorbic Acid", *Electroanalysis*, 26 (2014) 178 – 183.
- [81] A. Salimi, A. Korani, R. Hallaj, R. Khoshnavazi, H. Hadadzadeh, "Immobilization of $[Cu(bpy)_2]Br_2$ complex onto a glassy carbon electrode modified with $\alpha-SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ and single walled carbon nanotubes: Application to nanomolar detection of hydrogen peroxide and bromate", *Analytica chimica acta*, 635 (2009) 63 – 70.
- [82] X. Guo, L. Xu, F. Li, B. Xu, Y. Yang, Y. Liu, Z. Sun, "Chitosan-assisted fabrication and electrocatalytic activity of the composite film electrode of heteropolytungstate/carbon nanotubes", *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1523 – 1527.

Chapitre II

LES METHODES ANALYTIQUES DE CARACTERISATIONS

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les principes des techniques expérimentales utilisées pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de ce travail, qui sont: la méthode capacitive $C(V)$, la spectroscopie d'impédance (SIE) et la voltampérométrie cyclique $V(C)$.

Nous décrirons aussi les méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique et structurale des membranes.

II.1 Théorie de la double couche électrique ^[1-5]

L'électrochimie s'intéresse au processus qui influe sur le transport des charges à travers l'interface entre phases distinctes chimiquement (électrodes et électrolytes). Dans l'électrode, ce transport a lieu par le mouvement des électrons alors que dans l'électrolyte il se fait par le mouvement des ions. La zone de l'interface électrode/électrolyte où existent des espèces chargées, est appelée double couche électrique. Plusieurs modèles successifs ont été proposés. La manière d'envisager la répartition de la charge dans l'électrolyte les différencie.

II.1.1 Modèle de Helmholtz

Helmholtz a montré que les ions en solution se répartissent près de la surface solide en deux couches unique, à la manière d'un condensateur plan. La première couche du côté du solide est simplement occupée par des molécules de solvant (eau le plus souvent) qui sont spécifiquement adsorbées. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne d'Helmholtz (PIH), situé à une distance x_1 de l'électrode. L'orientation des dipôles dépend de la nature de la surface solide, alors que la deuxième couche est réservée aux ions solvatés. Le plan qui passe par le centre de ces ions est nommé le plan externe de Helmholtz (PEH). La distance notée x_2 , entre la surface solide chargée et le plan PEH est très faible, presque typiquement de l'ordre de quelques longueurs atomiques. La chute de potentiel V entre l'électrode et la solution dans ce cas est linéaire (Figure II.1), et l'interface est équivalent du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

En fait, si ce modèle est valable pour le respect de la neutralité électrique du système global (électrolyte + surface solide), il s'avère être insuffisant car il ne prend pas en compte l'énergie thermique et donc la diffusion des ions en solution.

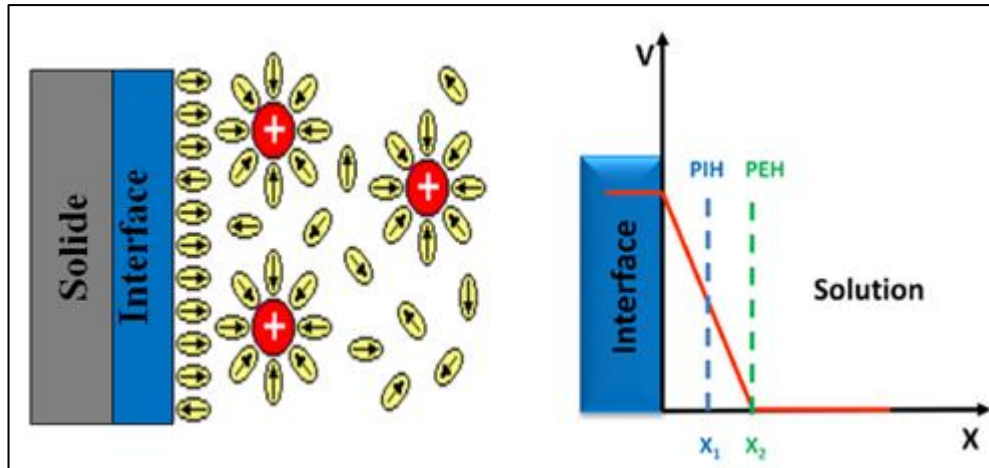


Figure (II.1) : Distribution des espèces chargées et variation du potentiel à l'interface conformément au modèle de Helmholtz

II.1.2 Modèle de Gouy et Chapman

Gouy et Chapman ont amélioré le modèle de Helmholtz en proposant un modèle où les ions qui forment la charge électrique à l'interface électrode/électrolyte ne sont plus localisés en totalité dans le plan de Helmholtz, mais possèdent une distribution décroissante avec la distance par rapport à l'électrode.

En effet, les ions se répartissent dans une couche diffuse qui pénètre relativement loin dans l'électrolyte entre quelques nanomètres et un micron suivant les cas. La variation du potentiel électrostatique dans la couche diffuse suit une forme générale plus complexe et elle décroît avec la distance d de l'électrode en tendant asymptotiquement vers zéro.

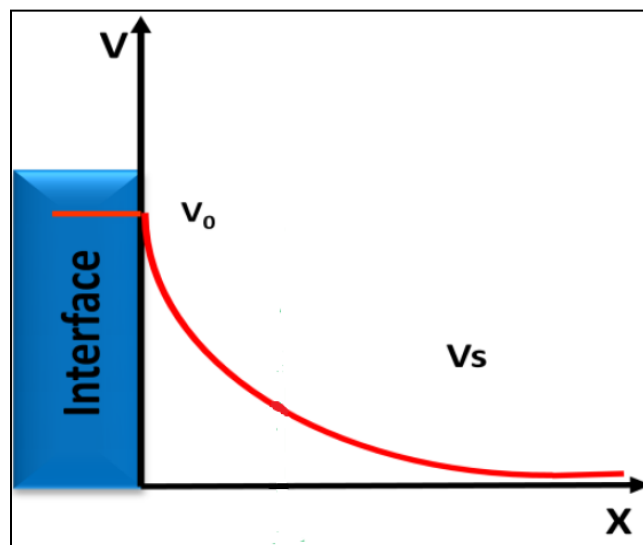


Figure (II.2) : Variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse selon le modèle de Gouy et Chapman

Bien que le modèle de Gouy et Chapman constitue une amélioration de celui de Helmholtz, la valeur théorique de la capacité varie avec la tension appliquée beaucoup plus que la valeur expérimentale et elle est trop dépendante de la concentration ionique.

II.1.3 Modèle de Stern

Stern a rectifié cette divergence en combinant le modèle de Helmholtz et celui de Gouy et Chapman. Dans ce modèle, les porteurs de charge en solution ont la même distribution que dans le cas de la couche diffuse mais commencent à partir du plan d’Helmholtz et non pas à la surface de l’électrode. En effet, Stern n’a pas fait l’approximation des charges ponctuelles du modèle de couche diffuse et il a considéré que les ions ne peuvent pas s’approcher de l’électrode au-delà d’une certaine distance critique.

On obtient donc deux différences de potentiels qui sont reliées par la relation suivante :

$$V_0 - V_S = (V_0 - V_H) + (V_H - V_S) \tag{Equation (II.1)}$$

V_0 est le potentiel de surface de l’interface, V_S le potentiel au sein de la solution et V_H est le potentiel au plan externe de Helmholtz.

La figure (II.3) montre que la distribution du potentiel est linéaire de la surface solide jusqu’au plan externe de Helmholtz puis elle décroît vers zéro.

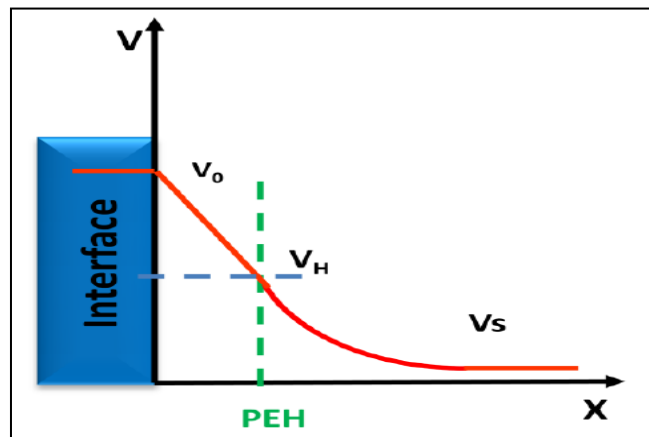


Figure (II.3) : Variation du potentiel selon le modèle de Stern

La capacité interfaciale totale est la combinaison de deux capacités en série :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \tag{Equation (II.2)}$$

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d_{PEH}} \tag{Equation (II.3)}$$

Avec, C_t : la capacité interfaciale totale de Stern,

C_H : la capacité de Helmholtz,

C_G : la capacité de Gouy et Chapman,

ϵ_0 : la permittivité du vide et ϵ_r : la permittivité de l'électrolyte.

En conclusion, la double couche électrique dans l'électrolyte est définie comme étant formée de deux parties :

- Une zone interne compacte dans laquelle les dipôles des molécules du solvant (les ions spécifiques et les protons) couvrent la surface du solide. Cette zone appelée couche de Helmholtz, est délimitée du côté solide par une surface plane notée PIH et s'étend dans le liquide jusqu'au plan noté PEH. Les centres des ions solvatés s'arrangent à la surface de ce plan PEH (Figure II.4).
- Une zone externe appelée couche de Gouy ou couche diffuse qui s'étend de PEH à tout le volume de l'électrolyte. Dans cette couche, les ions sont dispersés dans l'électrolyte et leur concentration décroît de PEH vers l'intérieur du volume.

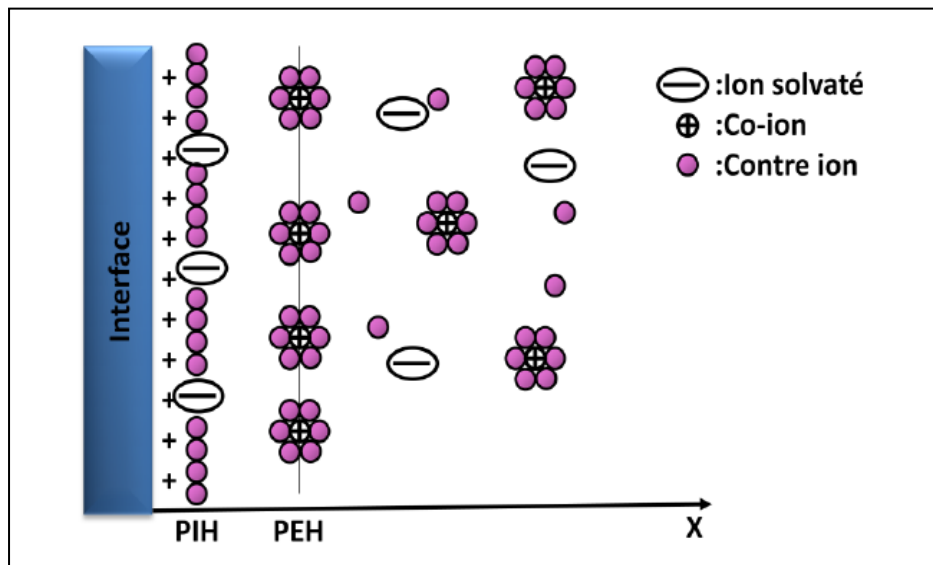


Figure (II.4) : Répartition des charges à l'interface solide/liquide selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern

II.2 Mesures capacitives et potentiel de bande plate : V_{BP}

Les mesures capacitives consistent à mesurer la capacité totale de la structure EIS (Électrolyte/Isolant/Semi-conducteur) en fonction de la polarisation et à fréquence fixe. La figure (II.5) montre la variation de la capacité totale (C_T) en fonction de la polarisation V .

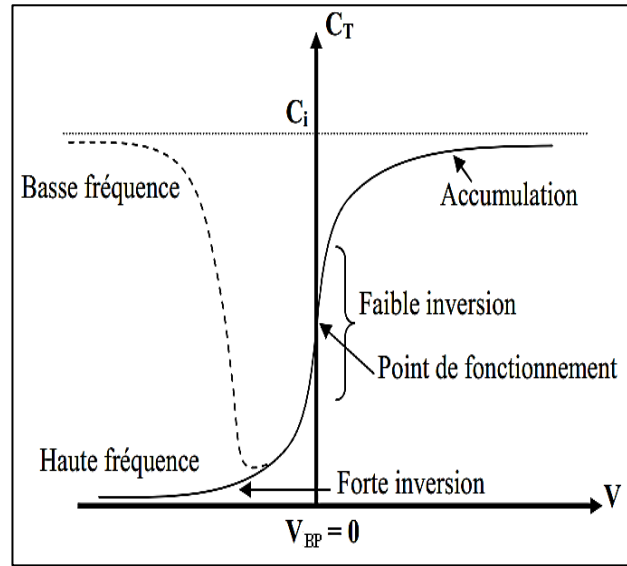


Figure (II.5) : Caractéristique C(V) d'une structure EIS, idéale en haute fréquence et en basse fréquence pour un semi-conducteur type P

La valeur de ce potentiel est donnée par la relation de Mott-Schottky ^[6], développée pour les structures Métal/Isolant/Semi-conducteur et généralisée aux structures EIS. Le régime dans lequel le potentiel de bande plate est défini est le régime de désertion (faible inversion) qui encadre le point de fonctionnement (voir figure II.5).

Pour bien comprendre la notion de potentiel de bande plate, il faut étudier en détail les diagrammes de bandes représentant les différents régimes de la structure EIS en fonction du potentiel appliqué. Le V_{BP} est défini comme étant la polarisation qu'il faut appliquer pour faire disparaître la courbure des bandes d'énergie du semi-conducteur et atteindre la configuration dite de bande plate (Figure II.6).

$$V_{BP} = W_{S(ref)} - W_{S(SC)} \quad \text{Equation (II.4)}$$

Où : $W_{S(ref)}$ est le travail de sortie de l'électrode de référence.

$W_{S(SC)}$ est le travail de sortie du semi-conducteur.

II.2.1 Interface électrolyte/isolant/semi-conducteur

Quand un semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte, il s'établit un équilibre thermodynamique qui modifie les densités de charges libres de part et d'autre de l'interface de façon à égaliser les potentiels électrochimiques. Il se forme une zone de charge d'espace dans le semi-conducteur dans laquelle se développe un champ électrique puissant.

L'épaisseur de cette zone dépend de la densité de charges ionisables et de la constante diélectrique.

Il est possible de s'écarter de l'équilibre en polarisant le semi-conducteur par rapport à la solution. La densité de charges mobiles étant généralement beaucoup plus importante dans la solution que dans le semi-conducteur essentiel de la polarisation sert à modifier la courbure des bandes dans le semi-conducteur [7-9]. La figure (II.6) présente les différents diagrammes de bandes du semi-conducteur d'une capacité de type P en fonction de potentiel V appliqué entre l'électrolyte et le substrat.

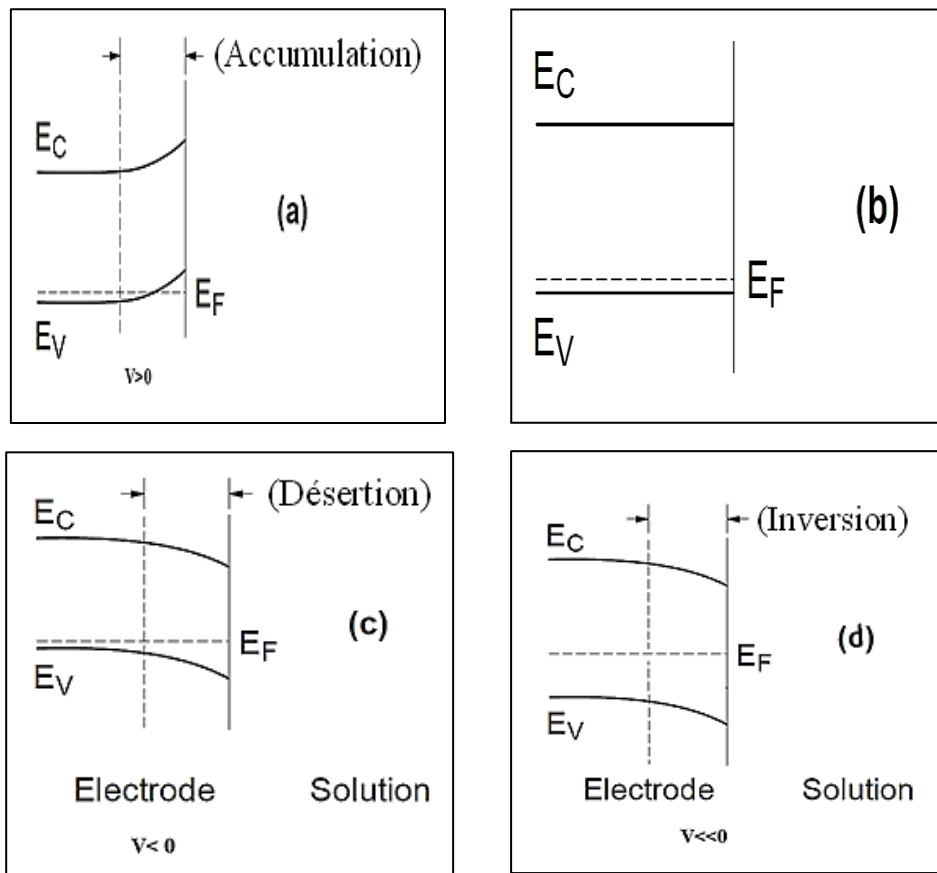


Figure (II.6) : Diagrammes de bandes représentant les différents régimes du semi-conducteur en fonction du potentiel appliqué : (a) régime d'accumulation, (b) régime de bande plate, (c) régime de désertion, et (d) le régime d'inversion [10]

D'après la Figure ci-dessus, on peut relier le potentiel de bande plate (V_{BP}) à la chute de potentiel dans l'électrolyte désigné par Ψ_0 (Equation II.5).

$$V_{BP} = W_{S(ref)} - W_{S(SC)} + \Psi_0 \quad \text{Equation (II.5)}$$

Plus la chute de potentiel dans l'électrolyte est importante, plus les phénomènes à la surface seront importants et le potentiel de bande plate sera bien défini.

II.2.2 Phénomènes de surfaces : électrolyte/semi-conducteur

A la suite du contact de la surface de l'isolant nue ou fonctionnalisée par une membrane sensible avec l'électrolyte, il y aura une accumulation de charges par adsorption à la surface, donc modification de l'état de surface qui peut être à l'origine de deux phénomènes de nature différente [11-13] :

II.2.2.1 Effet de charge

Ce phénomène se traduit par l'adsorption de charges à la surface de l'isolant qui influence le potentiel de surface. Cet effet de surface induit le changement du potentiel de bande plate V_{BP} . La valeur de ce potentiel est donnée par la relation de Mott-Schottky, développée pour les structures MIS et généralisée aux EIS. Le régime dans lequel le potentiel de bande plate est défini est le régime de désertion (faible inversion).

$$V - V_{BP} = \frac{qN\varepsilon_0\varepsilon_{sc}}{2C_i^2} \left[\left(\frac{C_i}{C_T} \right)^2 - 1 \right] \quad \text{Equation (II.6)}$$

Avec :

V : polarisation continue appliquée à la structure.

q : charge élémentaire.

N : dopage du semi-conducteur.

ε_0 : permittivité relative du vide.

ε_{sc} : permittivité relative du semi-conducteur.

C_i : capacité de l'isolant.

C_T : capacité totale de la structure EIS.

Toute variation de charges à la surface de l'isolant influence la courbure de bande du semi-conducteur relative à un effet de champs, par suite sur la variation du potentiel de bande plate qui se traduit par le décalage de la caractéristique $C(V)$, représenté sur la figure (II.7).

II.2.2.2 Effet capacitif

Ce phénomène s'observe dans le régime d'accumulation, c'est le régime dans lequel on estime la valeur de la capacité de l'isolant. La variation de la capacité en accumulation est à l'origine de la modification de l'épaisseur de l'isolant, et ceci à la suite d'accrochage des espèces chimiques de grande taille à la surface de la couche sensible.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche accrochée entraîne la diminution de la capacité totale en accumulation (Figure II.7). Le modèle de la double couche qui a été traité antérieurement, nous permet d'écrire la relation suivante :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{cs}} + \frac{1}{C_a} \quad \text{Equation (II.7)}$$

Avec : C_{cs} capacité de la couche sensible.

C_a capacité de la couche adsorbée.

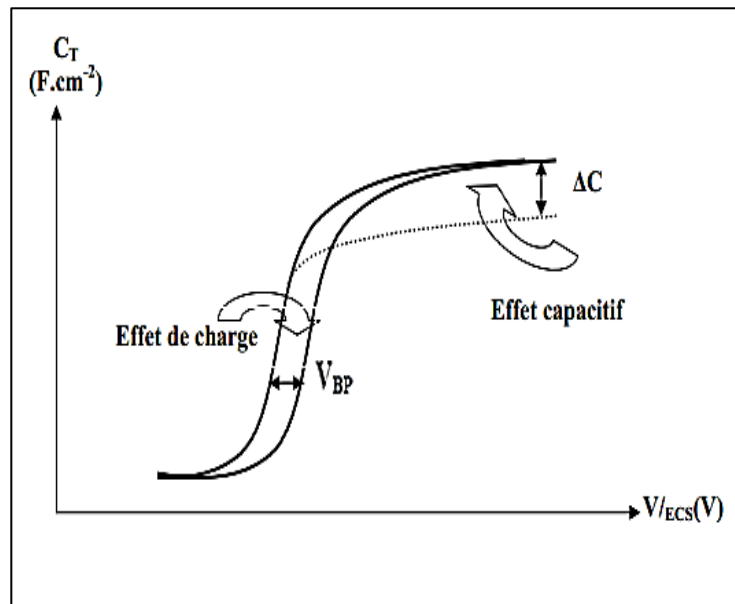


Figure (II.7) : Modifications à l'interface électrolyte/isolant/semi-conducteur

II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est peut-être la méthode la plus polyvalente et puissante, elle est intrinsèquement non stationnaire qui permet l'analyse simultanée de nombreux phénomènes de transfert de charges sur différentes échelles de temps [14,15]. Cette méthode peut donner des informations sur les changements d'impédance à la

surface de l'électrode pendant le processus de modification. En fournissant des données sur la résistance de transfert de charge ainsi que sur la diffusion [16]. Ces dernières années, cette technique a été largement utilisée dans les études de systèmes électrochimiques tels que les piles et les cellules électrolytiques [17], la corrosion [18,19] ainsi que les capteurs électrochimiques [20-23]. Le principe de cette technique est décrit ci-après.

II.3.1 Principe

Le concept de résistance électrique est bien connu par la loi d'Ohm. La résistance est la capacité d'un circuit à résister au flux de courant, mathématiquement exprimée par :

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{Equation (II.8)}$$

Où R est la résistance en ohms, E est le potentiel en volts, et I est le courant en ampères.

Cependant, cette relation est limitée à un élément de circuit (la résistance). Dans le monde réel, beaucoup de systèmes présentent un comportement beaucoup plus complexe et nous sommes forcés d'abandonner le concept simple de résistance. A sa place, nous utilisons l'impédance [24].

La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique à une perturbation causée par un signal sinusoïdal en tension de faible amplitude. Le courant résultant est décalé temporellement par rapport au signal perturbateur. A partir de cette définition, L'impédance Z est le rapport entre le potentiel appliqué et le courant résultant :

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(2\pi ft)}{I_0 \sin(2\pi ft + \varphi)} = \frac{1}{Y} \quad \text{Equation (II.9)}$$

Où E_0 et I_0 sont les signaux de potentiel et de courant maximum, f est la fréquence, t le temps, φ le déphasage entre les fonctions potentiel-temps et courant-temps, et Y est la conductance ou l'admittance complexe.

L'impédance peut s'exprimer sous sa forme polaire ou sous sa forme cartésienne :

$$Z = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \times \text{im}(Z) \quad \text{Equation (II.10)}$$

Par conséquent, les résultats d'une mesure d'impédance peuvent être illustrés de deux manières différentes: en utilisant un diagramme de Bode qui trace $\log |Z|$ et φ en fonction de

$\log f$, ou en utilisant un graphe de Nyquist qui trace Z_I en fonction de Z_R . Ceci est illustré dans la figure (II.8).

L'impédance de nom «spectroscopie» est dérivée du fait que l'impédance est généralement déterminée à des fréquences différentes plutôt que d'une seule. On obtient ainsi un spectre d'impédance permettant de caractériser des surfaces, des couches ou des membranes ainsi que des procédés d'échange et de diffusion. Pour ce faire, le spectre d'impédance est souvent analysé à l'aide d'un circuit équivalent qui est composé généralement de résistances et de capacités, représente les différentes propriétés physico-chimiques du système étudié.

Cependant, cette technique peut également être utilisée à des fins analytiques. Dans ce cas, on évalue le changement d'un élément d'impédance, une résistance ou une capacité en fonction de la composition de la solution. Dans certains cas, il est également possible de corréler l'impédance globale à un changement de concentration. Cela peut simplifier les mesures, car il suffit souvent de déterminer l'impédance dans une fenêtre de fréquence limitée (où les changements relatifs sont les plus importants) dans de tels cas.

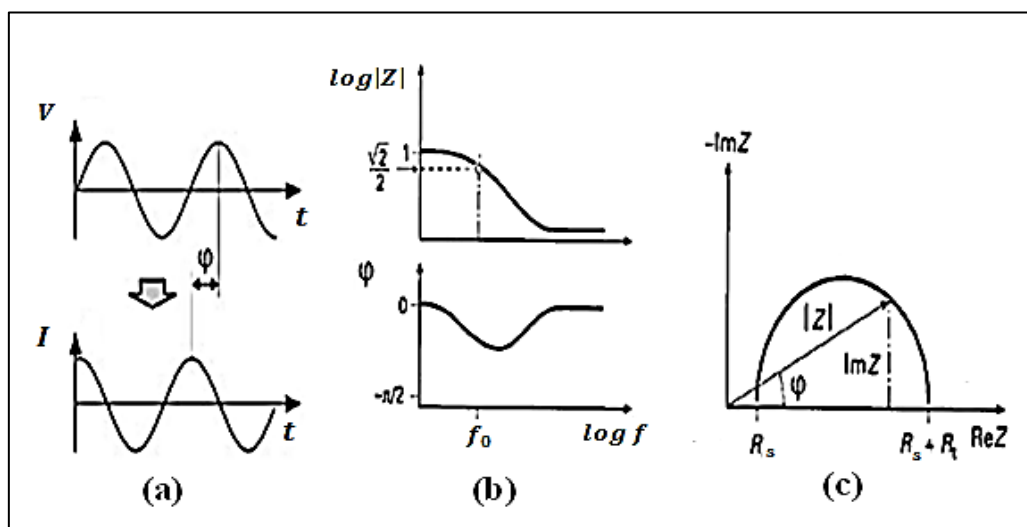


Figure (II.8) : (a) Formes d'onde des signaux perturbateurs et induits, (b) diagramme de Bode, (c) diagramme de Nyquist

II.3.2 Théorie du calcul de l'impédance

Dans la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'interface électrode/électrolyte est un système à quatre éléments habituellement utilisés pour décrire le comportement d'impédance: résistance ohmique, capacité, élément de phase constante et impédance de

Warburg. Des circuits équivalents sont utilisés pour approximer les données d'impédance expérimentale aux éléments d'impédance idéale ou répartie disposés en série et / ou en parallèle. De nombreux systèmes électrochimiques ont été analysés selon cette procédure. On peut probablement trouver un modèle pour décrire le comportement d'impédance d'un système particulier dans la littérature. Cela peut être utilisé au moins comme point de départ pour l'analyse. Pour la situation d'une électrode en contact avec un électrolyte, on utilise le circuit dit Randles (représenté sur la figure II.9) comprenant les éléments suivants [25-28]:

- La résistance de la solution R_s , qui modélise le phénomène de passage du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode.
- La résistance de transfert de charge R_{tc} , qui est la résistance liée au mécanisme de transfert de charge pour des réactions à l'électrode.
- Élément de phase constante CPE, représente une grandeur empirique, qui prend en considération les irrégularités interfaciales. Ce paramètre CPE est défini par une capacité C_{dl} et un nombre n qui peut prendre les valeurs -1 ; 0 ; $0,5$ ou 1 et qui correspondent respectivement à une inductance, impédance pure, terme de Warburg ou capacitance.
- L'impédance de Warburg est l'impédance résultant de la diffusion d'une espèce de la solution à l'électrode.

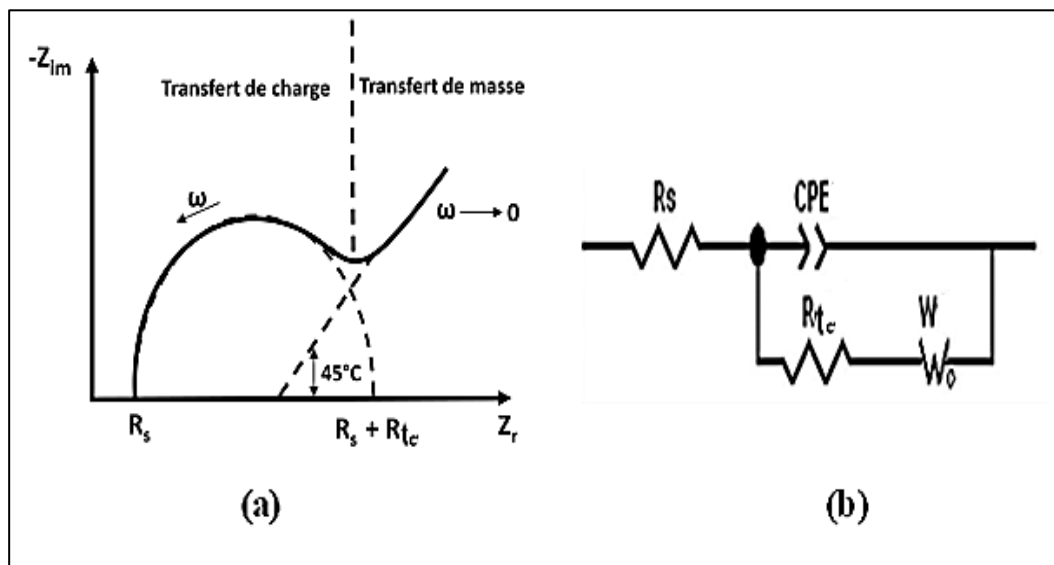


Figure (II. 9) : Eléments relatifs à l'impédance d'un capteur impédimétrique, (a) diagramme de Nyquist, (b) circuit électrique équivalent proposé pour l'interface électrode/électrolyte

- Les valeurs pour R_s et R_{tc} peuvent être facilement déterminées à partir du graphique de Nyquist.

- La capacité de la double couche peut être calculée à partir de la fréquence au maximum du demi-cercle :

$$\omega_{max} = 2\pi f = 1 / R_{tc}C_{dc} \quad \text{Equation (II.11)}$$

- Le produit de R_{tc} et C_{dc} est souvent appelé constante de temps τ du procédé électrochimique.
- La ligne à 45 ° indiquant le comportement limitant de Warburg, qui peut être extrapolée à l'axe réel et à l'intersection les coefficients de diffusion peuvent être calculés.

II.4 La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques et elle s'est révélée particulièrement utile dans le cas des réactions complexes. Ce point sera discuté en détail dans ce qui suit [29].

II.4.1 Principe

Le principe général de la voltammétrie est l'obtention d'une réponse I en courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel) [30,31].

L'allure de la variation du potentiel au cours du temps et celle du voltampérogramme cyclique sont données sur la figure (II.10).

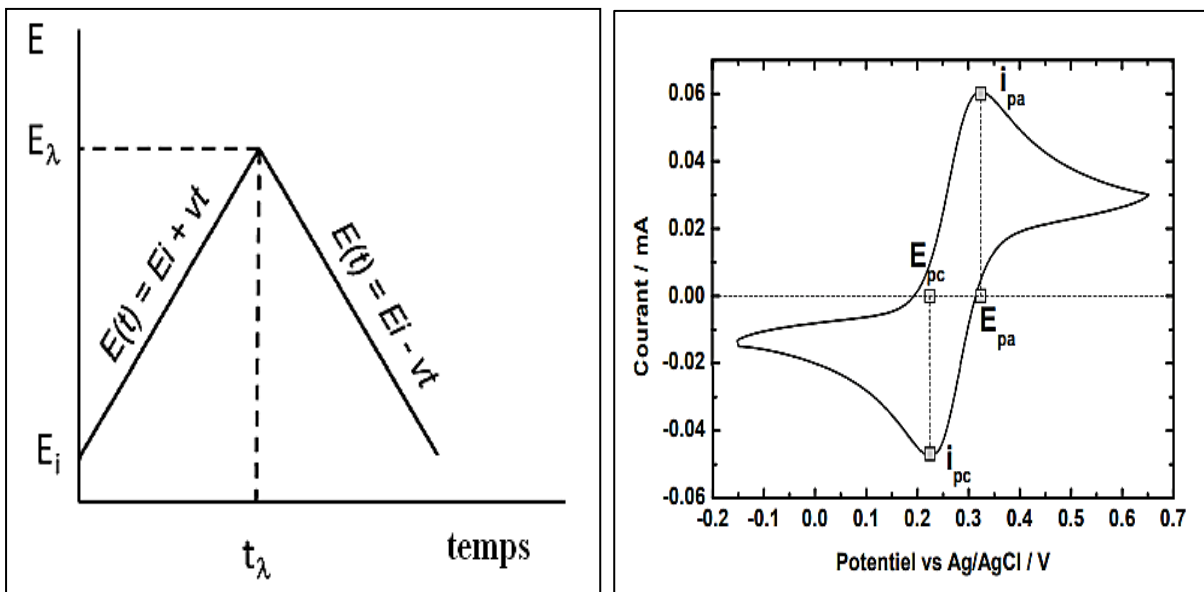


Figure (II.10) : Balayage de potentiel, en fonction du temps, appliqué lors d'une voltammétrie cyclique et aspect du voltammogramme obtenu avec un couple redox réversible

La V(C) est caractérisée par plusieurs paramètres importants :

- Les potentiels de pic cathodique (E_{pc}) et anodique (E_{pa}).
- Les courants de pic cathodique (I_{pc}) et anodique (I_{pa}).
- Le potentiel de demi-pic ($E_{p/2}$) et le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$).

II.4.2 Critères d'analyse et de discrimination des trois systèmes

L'analyse des voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics, nous permettrons de distinguer les différents systèmes (réversible, irréversible et quasi-réversible), figure (II.11) :

❖ Système réversible ou rapide

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

$$E_{1/2} = E^{\circ'} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}\right)^{1/2} \quad \text{Equation (II.12)}$$

Où $E^{\circ'}$: est le potentiel standard apparent.

D_{Ox} et D_{Red} : sont les coefficients de diffusion des espèces oxydée et réduite en solution.

n : le nombre d'électrons.

F : constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/mol).

R : constante des gaz parfaits (8,31 J/K/mol).

T : la température (K).

En outre,
$$E^{\circ'} = \frac{E_{Pa} + E_{Pc}}{2} \quad \text{Equation (II.13)}$$

Cette différence de potentiel de pic permet d'évaluer le nombre d'électrons échangés:

$$\Delta E_P = E_{Pa} - E_{Pc} = 2,3 \frac{RT}{nF} \quad \text{Equation (II.14)}$$

L'intensité du pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage et est donnée par la relation de Randles-Sevick (à 25 °C) :

$$I_P = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} \nu^{1/2} A D^{1/2} C_{Ox} \quad \text{Equation (II.15)}$$

Où, I_p : est le courant de pic (A).

ϑ : est la vitesse de balayage (V/s).

D : est le coefficient de diffusion de l'oxydant (cm^2/s),

C_{ox} : la concentration de l'oxydant dans la solution analytique (mol/cm^3).

A : la surface de l'électrode (cm^2).

- Si la réaction est contrôlée par un phénomène d'adsorption (les espèces électro-actives sont adsorbées à la surface de l'électrode) dans ce cas-là, l'intensité de courant est directement proportionnelle à la vitesse de balayage avec une pente égale à 1 :

$$I_P = \frac{F^2 A \Gamma_s \vartheta}{4RT} \quad \text{Equation (II.16)}$$

Avec Γ_s est la concentration surfacique des espèces adsorbées (en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$).

- Théoriquement, la réversibilité électrochimique d'un processus de transfert des électrons est caractérisée par :

$\Delta E_p = 59/n$ mV tandis que la réversibilité chimique est caractérisée par $|I_{Pc}/I_{Pa}| = 1$.

I_P est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage [32-36].

❖ **Système totalement irréversible ou lent**

Dans un système totalement irréversible, la loi de Nernst ne s'applique plus. La résolution de ce système peut être faite de façon analogue à celle décrite dans le cas d'un transfert réversible. Il apparaît le coefficient de transfert de charge α (sans unité) dans l'expression de courant de pic.

Soit, à 25 °C :

$$I_P = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{3/2} \vartheta^{1/2} A D^{1/2} C_{\text{ox}} \quad \text{Equation (II.18)}$$

$$E_P = E^{o'} - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0,78 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad \text{Equation (II.19)}$$

Ainsi, comme pour un transfert réversible, le courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage, E_p dépend de la vitesse de balayage du potentiel.

Et $I_{pa}/I_{pc} \neq 1$ (ou pas de pic retour) [29].

❖ Système quasi-réversible

L'étude de ce type de système a été réalisée par Matsuda et al ^[37] qui ont qualifié de quasi-réversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel, cependant, la réaction inverse doit être prise en considération.

E_{pc} se déplace vers les valeurs négatives lorsque v augmente, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ est supérieur à $59/n$ (mV) y compris entre 60 et 200 mV, et augmente avec la vitesse de balayage ^[38]. Et dans l'équation de l'intensité il paraît la constante de vitesse K qui est en fonction de (α, Λ) :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) K n^{3/2} \nu^{1/2} AD^{1/2} C_{Ox} \quad \text{Equation (II.20)}$$

Dans la pratique, selon la vitesse de balayage du potentiel, un système donné peut apparaître réversible, quasi-réversible ou totalement irréversible.

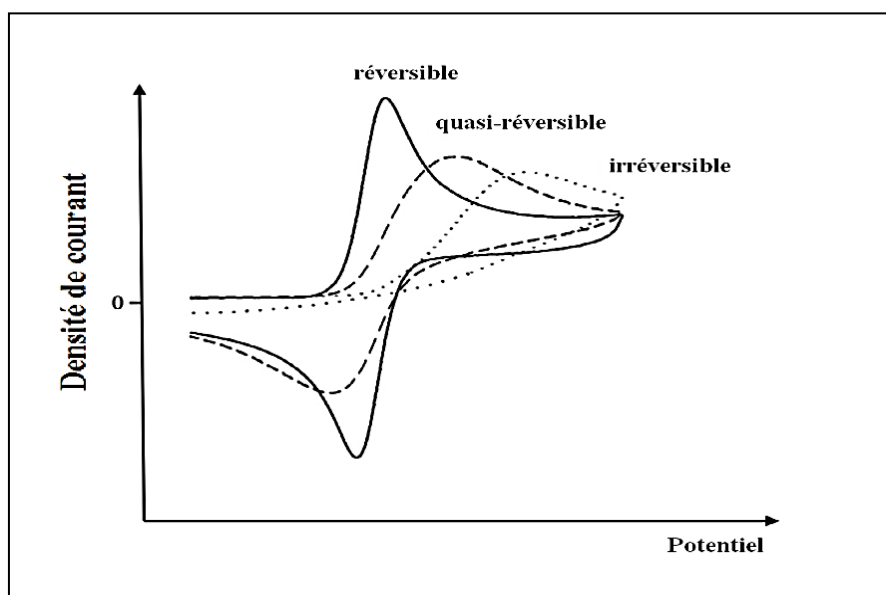


Figure (II.11) : Voltammogrammes cycliques pour le transfert d'électrons réversible (ligne continue), quasi-réversible (ligne pointillée) et irréversible (ligne pointé)

II.4.3 Avantages de la voltammétrie cyclique

Parmi les principaux avantages de la méthode on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes solides.
- 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 faibles concentrations.

II.5 Méthodes de caractérisation morphologique

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique et structurale des membranes. Parmi ces méthodes, nous allons faire une brève description de celles que nous avons utilisées.

II.5.1 Microscope optique

Le microscope optique est muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain ^[39]. Les microscopes optiques peuvent être très simple, mais il existe beaucoup de conceptions complexes qui visent à améliorer la résolution et le contraste de l'échantillon. De plus, l'image d'un microscope optique peut être capturée par les caméras qui sont sensibles à la lumière pour produire une micrographie ^[40].

Les électrodes modifiées par le dépôt des membranes avant et après immersion dans la solution d'analyte ont toutes été observées avec un grossissement de l'objectif (60X, 100X et 1200X) à l'aide d'un microscope optique: LEICA MICROSCOPY stems Wetzlar GmbH (DMLM/1188500) où la lumière se transmet en utilisant un système conoscopie LabESed polarisant et la photographiées est réalisée avec une caméra digitale LEICA DC180 associée au logiciel de stockage et d'analyse d'images LEICA IM500.

Les photographies de microscopie ont été enregistrées au laboratoire de Métallurgie, Université d'Annaba.

II.5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique. Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 ^[41,42].

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension des mécanismes de détection électrochimique. Les échantillons ont été observés par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage de type PHENOM PURE / de Pays-Bas.

Dans notre étude ce microscope a principalement servi à l'observation de l'aspect des films déposés en surface d'électrode avant et après immersion dans la solution d'analyte, dont les photographies de microscopie ont été enregistrés au laboratoire de Génie de l'Environnement , Département de Génie des Procédés, Université d'Annaba avec une plage de grossissements de 20X à 30000 X et résolution < 30 nm.

CONCLUSION

Cette étude a permis de valider, par l'intermédiaire de techniques électrochimiques, et microscopique, un protocole de fonctionnalisation d'électrodes par des membranes polymériques plastifiées associée à un ionophore spécifique.

Ce deuxième chapitre est consacré :

- Aux éléments nécessaires à la compréhension des concepts et des théories électrochimiques ainsi que les principes associés aux techniques électrochimiques qui permettront l'analyse des processus électrochimiques interfaciales.
- A la présentation de la microscopie optique et électronique à balayage qui sont des moyens de caractérisation des surfaces de membranes fonctionnalisées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Atouani, A. Saidane, A. Nouri, A. Zouadi, "The Gouy-Chapman capacitor of double layer in Dye Sensitized Solar Cells: Study and simulation", *Renewable Energy Research*, 6 (2016) 164 – 170.
- [2] B. K. Oldham, "A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/ (ionic liquid) interface", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 613 (2008) 131 – 138.
- [3] I. Gammoudi, "Biocapteur à base de bactéries pour le contrôle environnemental", Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2012.
- [4] B. Murat, "Ion-sensitive field effect transistor (ISFET) for MEMS multisensory chips at RIT", Thesis, Rochester Institute of Technology, 2010.
- [5] M. A. Brown, A. Goel, Z. Abbas, "Effect of electrolyte concentration on the stern layer thickness at a charged interface", *Angewandte Chemie*, 55 (2016) 3790 – 3794.
- [6] H. Barhoumi, "Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application en hémodialyse rénale", Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2006.
- [7] R. A. Fredlein, A. J. Bard, "Semiconductor Electrodes XXI. The Characterization and Behavior of n-Type Electrodes in Acetonitrile Solutions", *Electrochemical Society*, 126 (1979) 1892 – 1898.
- [8] M. A. Alim, "An analysis of the Mott-Schottky behavior in ZnOBi₂O₃ based varistors", *Applied Physics*, 78 (1995) 4776 – 4779.
- [9] P. Bergveld, "ISFET, theory and practice", *Sensors and Actuators B*, 88 (2003) 1 – 25.
- [10] A. W. Bott, "Electrochemistry of Semiconductors", *Current Separations*, 17 (1998) 87 – 92.
- [11] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Bogdanoff, A. Zaban, "Mott-Schottky analysis of nanoporous semiconductor electrodes in dielectric state deposited on SnO₂ (F) conducting substrates", *The Electrochemical Society*, 150 (2003) 293 – 298.
- [12] J. G. Qian, R. A. Hensley, E. Littefield "A constant gate current technique for obtaining low-frequency CV characteristic of MOS capacitors", *Integrated Reliability Workshop Final Report*, IEEE (Pub), (1998) 39 – 44.
- [13] C. H. Choi, Y. Wu, J. S. Goo, Z. Yu, R. W. Dutton, "Capacitance reconstruction from measured CV in high leakage, Nitride/Oxide MOS", *IEEE transactions on Electron Devices*, 47 (2000) 1843 – 1850.
- [14] K. Sun, N. Xia, L. Zhao, K. Liu, W. Hou, L. Liu, "Aptasensors for the selective detection of alpha-synuclein oligomer by colorimetry, surface plasmon resonance and electrochemical impedance spectroscopy", *Sensors and Actuators B*, 245 (2017) 87 – 94.
- [15] V. Freger, S. Bason, "Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy I. Principles and theory", *Membrane Science*, 302 (2007) 1 – 9.
- [16] M. M. Barsan, M. E. Ghica, C. M. Brett, "Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes", *Analytica Chimica Acta*, 881 (2015) 1 – 23.
- [17] X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, J. Zhang, "AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis", *Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4365 – 4380.

- [18] E. V. Gheem, R. Pintelon, J. Vereecken, J. Schoukens, A. Hubin, P. Verboven, O. Blajiev, "Electrochemical impedance spectroscopy in the presence of non-linear distortions and non-stationary behaviour Part I: theory and validation", *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4753 – 4762.
- [19] J. B. Cambon, J. Esteban, F. Ansart, J. P. Bonino, V. Turq, S.H. Santagneli, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, "Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol-gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior", *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 3170 – 3176.
- [20] R. del PB Hernandez, I. V. Aoki, B. Tribollet, H. G. de Melo, "Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles", *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2801 – 2814.
- [21] P. D. Fazzino, K. L. Reifsnider, P. Majumdar, "Impedance spectroscopy for progressive damage analysis in woven composites", *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 2008 – 2014.
- [22] I. J. Gordon, S. Grugeon, A. Débart, G. Pascaly, S. Laruelle, "Electrode contributions to the impedance of a high-energy density Li-ion cell designed for EV applications", *Solid State Ionics*, 237 (2013) 50 – 55.
- [23] C. Gao, Z. Guo, J. H. Liu, X. J. Huang, "The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors", *Nanoscale*, 4 (2012) 1948 – 1963.
- [24] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, "Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy part 1: fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy", *JCT Coatings Tech*, 8 (2004) 46 – 52.
- [25] F. Lisdat, D. Schäfer, "The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing", *Analytical and bioanalytical chemistry*, 391 (2008) 1555 – 1567.
- [26] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1473 – 1479.
- [27] L. Bing, A. Xu, Y. Liang, Z. Huang, Z. Qiao, D. Xia, S. Zhang, "Evaluation on protective performance of organic coatings by analyzing the change rate of phase angle at high frequency", *Electrochemical Science*, 7 (2012) 8859 – 8868.
- [28] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy; theory, experiment, and applications", John Wiley & Sons (Pub), (2005), 608 pages.
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, C. G. Zoski, "Electrochemical methods: fundamentals and applications", Wiley New York (Pub), (1980), 718 pages.
- [30] J. F. Rusling, S. L. Suib, "Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry", *Advanced Materials*, 6 (1994) 922 – 930.
- [31] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Voeroes, E. Reimhult, "Electrochemical biosensors-sensor principles and architectures", *Sensors*, 8 (2008) 1400 – 1458.
- [32] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. O. Petersen, M. J. Kelly, "Cyclic Voltammetry", *Chemical Education*, 60 (1983) 290 – 293.
- [33] A. D. Le, L. Yu, "Irreversible redox reactions of Ferrocene/Ferrocenium on Self-Assembled monolayer modified gold electrode in Ionic Liquid BMIMBF₄", *Electrochemical Society*, 158 (2011) 10 – 14.

- [34] A. L. Sanford, S. W. Morton, K. L. Whitehouse, H. M. Oara, L. Z. Lugo-Morales, J. G. Roberts, "Voltammetric Detection of Hydrogen Peroxide at Carbon Fiber Microelectrodes", *Analytical Chemistry*, 82 (2010) 5205 – 5210.
- [35] K. R. Ward, N. S. Lawrence, R. S. Hartshorne, R. G. Compton, "The theory of cyclic voltammetry of electrochemically heterogeneous surfaces: comparison of different models for surface geometry and applications to highly ordered pyrolytic graphite", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 7264 – 7275.
- [36] J. Conradie, J. C. Swarts, "Relationship between electrochemical potentials and substitution reaction rates of ferrocene-containing b-diketonato rhodium (I) complexes; Cytotoxicity of [Rh (FcCOCHCOPh) (cod)]", *Dalton Transactions*, 40 (2011) 5844 – 5851.
- [37] H. Matsuda, Y. Ayabe, "The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik", *Zeitschrift fuer Elektrochemie and Angewandte Physikalische Chemie*, 59 (1955) 494 – 503.
- [38] J. Wang, "Analytical Electrochemistry", 2nd Edition, Wiley-VCH, (2000), 223 pages.
- [39] S. Bradbury, B. Bracegirdle, "Introduction to Light Microscopy", BIOS Scientific Publishers Ltd, Oxford UK, (1998) 150 pages.
- [40] C. Diniz, "Microscopic image analysis using computer-assisted methodology to quantify immunostained receptors", *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. Eds. Méndez-Vilas A & Díaz J. Formatex Research Center, 164 (2010) 1516 – 1525.
- [41] J. P. Eberhart, "Analyse Structurale et chimique des matériaux", Edition Dunod, Paris, (1997), 611 pages.
- [42] E. Ruska, "The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy", S. Hirzel, Verlag Stuttgart, (1980), 140 pages.

Chapitre III

DÉVELOPPEMENT DES CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES À BASE DE β -CYCLODEXTRINE POUR LA DÉTECTION DU *m*- CRÉSOL

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux présentent l'élaboration et les propriétés de récepteurs moléculaires originaux : les cyclodextrines. Ces architectures supramoléculaires ont potentiellement des applications dans de nombreux domaines grâce à leurs multiples propriétés. En effet, ces architectures supramoléculaires peuvent exprimer des propriétés optiques, électriques, catalytiques, thérapeutiques etc... et peuvent être utilisées dans les domaines de l'électronique moléculaire, de la chimie des réactions, de la pharmacie et dans le domaine des capteurs électrochimiques ^[1]. Dans ce contexte, le travail de thèse présenté dans ce chapitre visait à la réalisation de dispositifs à base de la β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol en milieu aqueux.

En premier lieu, sera présentée la caractérisation du système Si/SiO₂/PVC+DOP/ β -CD dans un électrolyte support KCl (0,1M) par la méthode capacitive C(V). Plusieurs raisons ont motivé ce choix de transducteur (Si/SiO₂), outre l'intérêt qu'elle présente du point de vue technologique, la structure Métal/Isolant/Semi-conducteur s'est révélée être, depuis quelques années, un puissant instrument d'études fondamentales. La fonctionnalisation de la silice par des membranes polymériques ou des silanes permettant une fixation stable des ionophores (β -CD). Le caractère bloquant de la structure Si/SiO₂ limite les courants faradiques pouvant dégrader la membrane. De plus, la structure Si/SiO₂ permet aussi bien la détection d'une variation de charge que d'impédance électrique ^[2,3].

En second lieu, Le système Pt/PVC+DOP/ β -CD sera caractérisé avec la spectroscopie d'impédance électrochimique dont les cycles sont enregistrés pour des fréquences variant entre 100 kHz et 1 Hz au potentiel d'équilibre d'un électrolyte support à base de nitrate de potassium (pH=6,8 ; 0,1 M), avec une amplitude de 10 mV. Ces mesures ont été obtenues en représentant la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle de l'impédance ($\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$) appelée Nyquist Z, et par la représentation du Bode. C'est une technique non invasive qui ne requiert pas d'instrumentation complexe permettant des applications courantes en laboratoire ^[4,5].

III.1 Matériel

III.1.1 Réactifs utilisés

Les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus ; aucune purification quelle que soit sa nature n'a été jugée utile dans le cadre de cette recherche.

- Le polychlorure de vinyle de poids moléculaire élevé (PVC) est commercialisé par Aceto Chemicals et le *m*-crésol (pureté 98% ; formule moléculaire : C_7H_8O ; poids moléculaire : 108,14 g/mol) par Biochem chemopharma. La préparation des solutions aqueuses de *m*-crésol à différentes concentrations est réalisée par dissolution du soluté dans de l'eau distillée.
- La β -cyclodextrine (pureté $\geq 97\%$; formule moléculaire : $C_{42}H_{70}O_{35}$; poids moléculaire : 1134,98 g/mol) et le dioctylphtalate (DOP) proviennent de chez Sigma-Aldrich.
- L'acétone (99%) est achetée chez Scharlau. L'acide sulfurique (95-97%) et le peroxyde d'hydrogène (30% dans l'eau) ont été commercialisés par Aldrich et utilisés pour prétraitement de l'électrode.
- Les sels de fonds utilisés sont à base de chlorure de potassium et de nitrate de potassium, les deux sont à une concentration de 0,1 M.
- La solution tampon utilisée est le tampon phosphate salin (PBS) à (10 mM; pH= 7,4) contenant 137 mM de NaCl, 2,70 mM de KCl, 10 mM de Na_2HPO_4 et 1,76 mM de KH_2PO_4 . Les réactifs utilisés pour la préparation des tampons phosphates sont de qualité analytique et sont commercialisés par Sigma Aldrich.
- La solution de ferri/ferrocyanure (99%) à 5 mM est préparée dans le tampon phosphate (PBS) et achetée de chez Sigma-Aldrich.
- Les trois hétéropolyanions de type Dawson ($K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$), ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$), et ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$) sont synthétisés au sein de Laboratoire de recherche de Génie de L'environnement, Département de Génie des procédés, Annaba. Sous la direction de docteur Bechiri Ouahiba.

III.1.2 Appareillage électrochimique

Toutes les expériences de cette étude sont basées sur le montage expérimental de la figure (III.1).

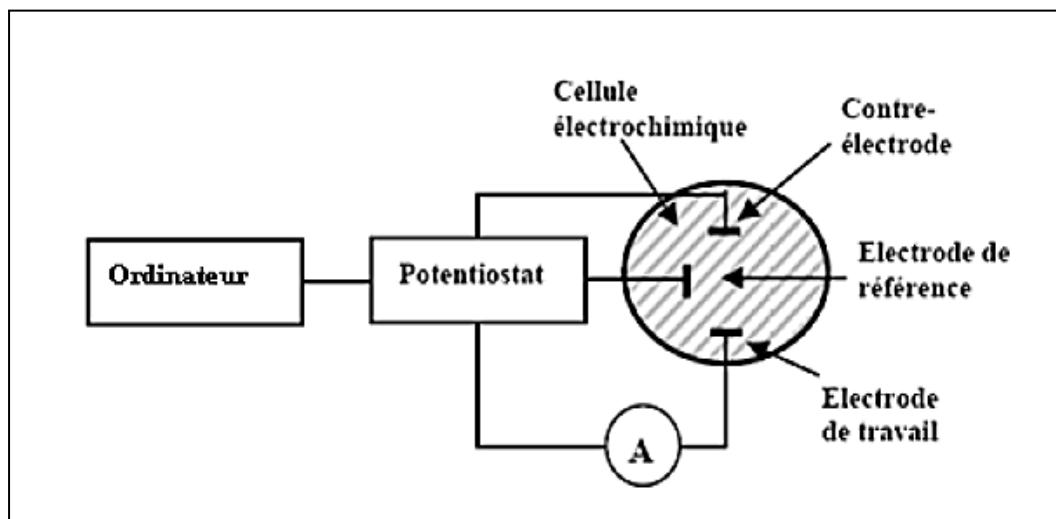


Figure (III.1) : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

Ce dernier est composé d'un potentiostat, d'un ordinateur pour le pilotage des appareils, l'acquisition et le traitement des données et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes [6-8]:

- Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer. Dans cette étude on a utilisé deux types de transducteurs: une électrode en platine (Plaque, $A = 0,5 \text{ cm}^2$), et un semi-conducteur constitué par une plaque de silicium de type P recouvert d'une couche de silice isolante donc caractérisé par une surface Si/SiO₂, (d'épaisseur 400 μm , surface active de l'ordre de 0,19 cm^2).
- Une électrode de référence au calomel saturée, notée ECS avec un potentiel de 0,24 V/ESH.
- Une électrode auxiliaire en platine ($\phi = 1 \text{ mm}$).

Il est à noter que l'enregistrement des courbes de la méthode capacitive C(V) est effectué par le système de mesure VOLTALAB 40, figure (III.2), comprenant : un Potentiostat / Galvanostat / PGZ 301 et un logiciel de type "Volta Master4".



Figure (III.2) : Photo du potentiostat galvanostat Voltalab PGZ301

L'impédance et la voltammétrie cyclique V(C) ont été réalisées avec un Potentiostat / Galvanostat (Biologique Instrument) SP 300, V 10,33 et le logiciel EC-Lab a été utilisé pour l'acquisition des données et le contrôle des expériences.



Figure (III.3) : EC-Lab SP300

Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante et dans une cage de Faraday.

III.2 Méthodes

III.2.1 Nettoyage des transducteurs

- **Nettoyage de l'électrode en platine :** En ce qui concerne le nettoyage de la surface des électrodes, nous utilisons au début le protocole issu des travaux précédents. Celui-ci consiste en un nettoyage à l'acétone pendant 10 minutes (pour éliminer les résidus), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un nettoyage avec la solution de piranha (1/3 H₂O₂, 2/3 H₂SO₄) pendant 1 ou 2 minutes, suivi d'un rinçage de nouveau à l'eau distillée et séchage

à l'air libre [9-11]. Pour finir, l'électrode de platine propre a été activée par plusieurs balayages successifs dans une solution de NaOH (0,5 M) à une gamme de potentiel allant de - 400 mV jusqu'à -1400 mV et une vitesse de balayage égale à 50 mV/s, jusqu'à ce que le voltammogramme cyclique se stabilise, ce qui indique que la surface d'électrode a été nettoyée et efficacement réduite [12,13]. Cette procédure de nettoyage et d'activation a été répétée avant chaque étape de préparation d'électrode.

- **Nettoyage de semi-conducteur Si/SiO₂ :** Une étape de nettoyage est nécessaire avant l'utilisation des plaques, cette procédure est destinée à enlever les impuretés en surface de silice. Le nettoyage des plaques est une étape régulièrement répétée au long de l'élaboration de capteur, la structure à base d'oxyde est nettoyée à l'aide de deux solvants organiques : acétone puis l'isopropanol qui est suivie d'une attaque par l'acide sulfochromique d'où la formation des groupements Si-OH (silanol) qui jouent le rôle des centres actifs [14].

III.2.2 Fonctionnalisation par les membranes polymères

Les membranes sensibles sont utilisées en tant qu'élément permettant la reconnaissance chimique spécifique à un ion ciblé. L'efficacité et les avantages économiques de ces membranes permettent de les désigner comme une solution à certains problèmes environnementaux importants tels que la récupération des métaux précieux, l'élimination des espèces toxiques (métaux, molécules organiques) provenant des eaux usées et des applications à perméabilité sélective.

Elles sont basées sur une matrice en polymère, qui joue le rôle de support, et dans certains cas, d'un plastifiant, qui est un solvant organique servant à assurer une certaine mobilité aux espèces contenues dans celle-ci. Cette reconnaissance chimique d'un ion présent dans l'analyte, repose sur un mécanisme de complexation entre un récepteur (ionophore) et l'ion.

Cette fonction est assurée par les ionophores qui ont la particularité d'être sélectifs vis-à-vis d'une espèce ionique précise. Ces ionophores [15,16] sont mobiles, chargés ou neutres, lipophiles, organiques ou inorganiques. Ils interagissent avec l'ion ciblé, par des interactions électrostatiques, des forces de Van Der Waals, ou des liaisons hydrogènes. Ce phénomène de « complexation », permet de faciliter le transport de l'ion à travers la membrane [17,18].

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Et malgré le nombre de polymères actuellement utilisés dans de nombreux usages industriels, le polychlorure de vinyle (PVC) de formule $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$ est le polymère majeur utilisé dans la plupart des études concernant la préparation des membranes polymères plastifiées (MPP) menées jusqu'à présent. Il est incorporé à raison de 20 à 35% en poids dans le plastifiant, au-dessus de ces valeurs les membranes se rigidifient et la conductivité des espèces contenues dans la membrane diminue ^[19].

En fait, le rôle d'un plastifiant est de pénétrer entre les molécules de polymère de base et de neutraliser ses groupements polaires avec ses propres groupements ^[20]. Il améliore la compatibilité du support avec le polymère, et améliore son élasticité par la création d'une solution polymère ^[21], ainsi que la douceur et la souplesse de la membrane. Bien qu'il y ait un grand nombre de plastifiants disponibles dans le commerce, peu d'entre eux ont été testés pour des applications dans les MPP, parmi eux, le dioctylphtalate (DOP) a été utilisé dans la majorité des études.

III.2.2.1 Elaboration des membranes

Les membranes sont formulées de manière classique ^[22], à savoir: 33 mg de poly(chlorure de vinyle) ont été dissous dans 0,7 mL de THF (tétrahydrofurane). Après un bon mélange, nous avons ajouté 67 mg de plastifiant DOP (dioctylephtalate). L'ajout d'une quantité d'ionophore s'impose en dernière phase, et la solution obtenue est finalement bien agitée pour en parfaire l'homogénéité.

Les ionophores utilisés dans la préparation de ce type de membrane sont commercialement nommés β -cyclodextrine (avec une masse égale à 8 mg) et hétéropolyanion de type Dawson (avec une masse égale à 4 mg), ils montrent des performances satisfaisantes en vue de la détection des dérivés phénoliques ^[23-25].

III.2.2.2 Méthode de dépôt et séchage des membranes

L'une des méthodes de dépôt les plus simples consiste à un dépôt de goutte au moyen d'une micropipette (drop-coating) ^[26]. Cette technique manuelle est très utilisée en laboratoire car elle permet rapidement d'évaluer les performances de la couche obtenue.

❖ **Dépôt de la membrane sur l'électrode en platine**

La membrane est déposée sur l'électrode de platine préalablement nettoyée par une solution d'acétone et de piranha. Le dépôt est assuré à l'aide d'une micropipette (10 μ L) sur l'électrode en platine, la membrane doit être bien étalée sur la surface du support afin d'avoir une surface homogène. Après l'évaporation du solvant à l'aide d'un compresseur d'air, on obtient un film homogène qui recouvre la surface d'électrode indicatrice.

❖ **Dépôt de la membrane sur le semi-conducteur Si/SiO₂**

Avant le dépôt de la partie sensible (polymère-ionophore), le transducteur Si/SiO₂ est nettoyé par une solution de sulfochromique et le substrat est activé. Le dépôt de 5 μ L de mélange polymère-ionophore sur le substrat est réalisé à l'aide d'une micropipette.

Ce semi-conducteur est mis en rotation à l'aide d'un agitateur mécanique avec une vitesse contrôlable afin de bien étaler le liquide sur la surface du substrat. Le capteur est laissé 12 heures à l'air libre avant l'utilisation pour permettre l'évaporation complète du solvant.

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Caractérisation par la méthode capacitive C(V)

Avant l'utilisation des plaques de Si/SiO₂, le nettoyage est une étape régulièrement répétée au long de l'élaboration de capteur, qui est suivie d'une attaque par l'acide sulfochromique d'où la formation des groupements silanol, la surface d'oxyde est considérée comme amphotère c'est-à-dire, que les groupes hydroxyles de la surface peuvent être neutres ($Si - OH$), chargés positivement (protonisés: $Si - OH_2^+$) ou chargés négativement (déprotonisés : $Si - O^-$) [14].

Ensuite, les caractéristiques capacité-potential sont déterminées par application d'une polarisation d'amplitude 10 mV à la structure avec une fréquence fixe de 10 kHz, celle-ci nous permet de montrer le phénomène de surface par variation de potentiel de bande plate.

Afin de satisfaire la condition de linéarité de la réponse du système électrochimique étudié, il faut que l'amplitude de potentiel perturbateur soit assez faible. Le déplacement de ce potentiel selon le type des ions adsorbés (soit vers les potentiels négatifs soit vers les potentiels positifs), traduit la sensibilité du capteur.

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

La caractéristique donnée est la capacité en fonction du potentiel continu. La rampe de potentiel convenable aux bornes de la structure permet d'étudier, par rapport à la référence, successivement, les trois régimes de polarisation caractéristiques de la structure EIS (Electrolyte/Isolant/Semi-conducteur): l'inversion, la désertion et l'accumulation.

III.3.1.1 Sensibilité de semi-conducteur Si/SiO₂ nu

La figure (III.4) représente les caractéristiques C(V) de la structure EIS nue dans un électrolyte support KCl (0,1M) avec une gamme de potentiel entre (-800mV) et (2200mV).

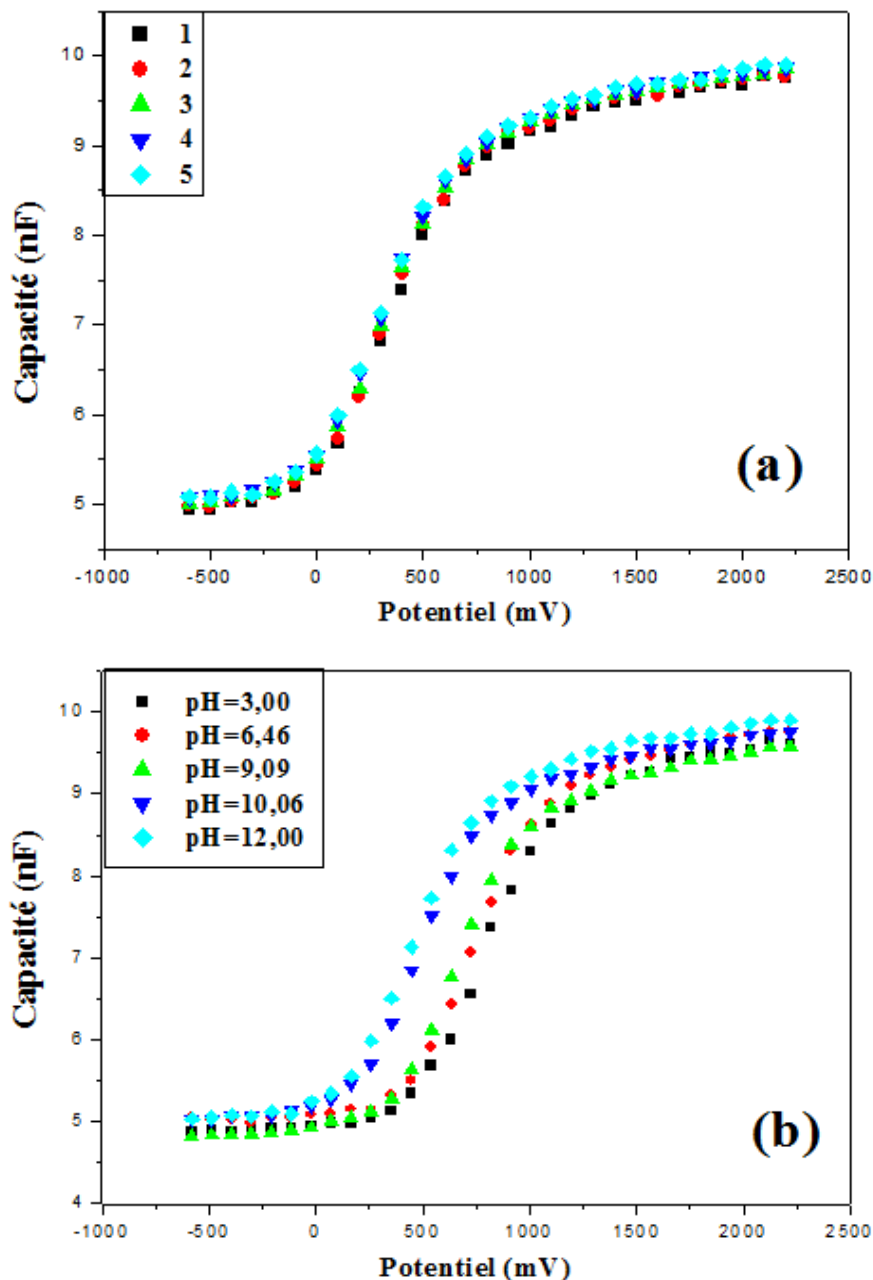


Figure (III.4): Variation de la capacité en fonction du potentiel de la structure Si/SiO₂ :
(a) stabilisation de la réponse et (b) variation du pH

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Lorsque la différence de potentiel évolue, nous distinguons trois régimes traduisant la courbure des bandes du semi-conducteur et correspondant à des positions relatives différentes [27, 28].

Premièrement, nous avons étudié la stabilité de la réponse de notre structure EIS afin d'avoir le même signal (même réponse). Pour cela, nous avons composés 5 courbes $C(V)$ dont les conditions expérimentales sont décrites ci-dessus. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (III.4.a). La remarque qu'on peut dégager de ces spectres est que la réponse de notre structure est très stable par ce que les courbes $C(V)$ enregistrées dans l'intervalle de potentiel (-800 mV à 2200 mV) sont identiques.

Ensuite, nous avons présenté la réponse de semi-conducteur nu en fonction de la variation du pH de notre milieu qui varié entre 3 et 12, l'ajustement de pH a été effectué à l'aide de deux solutions : HCl (0,1M) et KOH (0,1M), qui se traduit par un décalage des courbes $C(V)$ le long de l'axe de potentiel dans le sens d'un potentiel en bande plate plus négatif due au changement de la chute de potentiel supplémentaire à l'interface électrolyte/semi-conducteur, figure (III.4.b).

Et pour déterminer la sensibilité de la structure Si/SiO₂ nue, nous avons tracé la variation de ces potentiels selon la variation du pH, la pente de cette courbe $V_{BP} = f(\text{pH})$ donne une sensibilité de l'ordre de 47 mV/unité de pH.

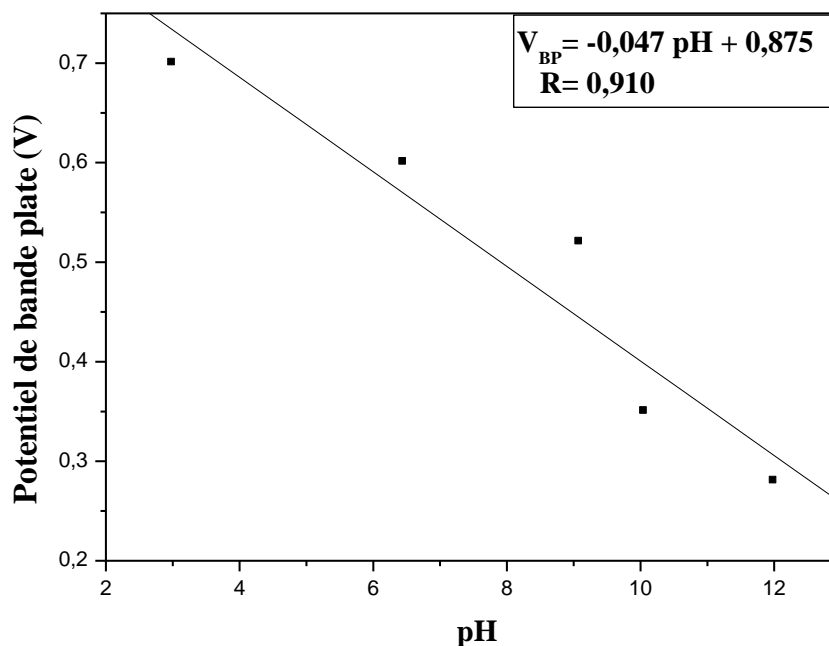
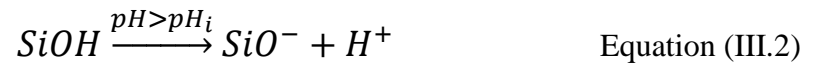
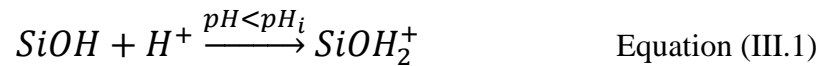


Figure (III.5) : Variation de potentiel de bande plate en fonction du pH

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Normalement la sensibilité d'un semi-conducteur à base d'oxyde de silicium fonctionnalisé avec autres couches diélectriques comme Si_3N_4 , Al_2O_3 ou TaO_5 etc..., atteint la valeur quasi nernstienne de 55 mV/pH [29]. En pratique, la sensibilité de l'oxyde de silicium tout seul n'assure pas la valeur élevée prédite par la loi de Nernst et se traduit par une faible sensibilité jusqu'à (30 mV/pH) de la couche SiO_2 aux ions hydrogène [30]. Donc, notre semi-conducteur est sensible au pH parce que la valeur de sa sensibilité est autour de [55-30 mV/pH].

En revanche, chaque oxyde est caractérisé par une valeur de pH correspondant à une charge nulle. Dans le cas de l'oxyde de silicium ($\text{pH}_i=2$) on rencontre un seul site de type Si-OH à caractère amphotère et qui donne naissance selon Van den Berg et al aux équilibres suivants [31]:



Le mécanisme de la sensibilité au pH à l'interface semi-conducteur/isolant/électrolyte peut être expliqué par la déprotonation des groupes hydroxyles à la surface de semi-conducteur.

III.3.1.2 Sensibilité de semi-conducteur Si/SiO₂ modifié

La structure modifiée est obtenue suite à un dépôt de 5 μL de la membrane polymérique sur la plaque de silice préalablement traitée. Cette membrane est constituée d'un mélange standard de PVC/DOP, dont les proportions 33/67 (% massique) avec une masse de 8 mg de β -cyclodextrine, les tous sont solubilisés dans 0,7 ml de solvant organique tétrahydrofurane.

La variation du pH entre (3) et (12) provoque le déplacement du potentiel de bande plate de semi-conducteur vers les potentiels négatifs, figure (III.6). Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de semi-conducteur de silice nu. La valeur de la sensibilité de la structure EIS modifiée est égale à : 30 mV/pH. On constate une diminution de la sensibilité après le dépôt de la membrane sur la surface de semi-conducteur, donc l'effet de potentiel de bande plate devient moins sensible car la membrane polymérique masque les sites actifs de SiO_2 . Cette valeur de la sensibilité revient à la forte porosité de membrane à base de β -CD [32].

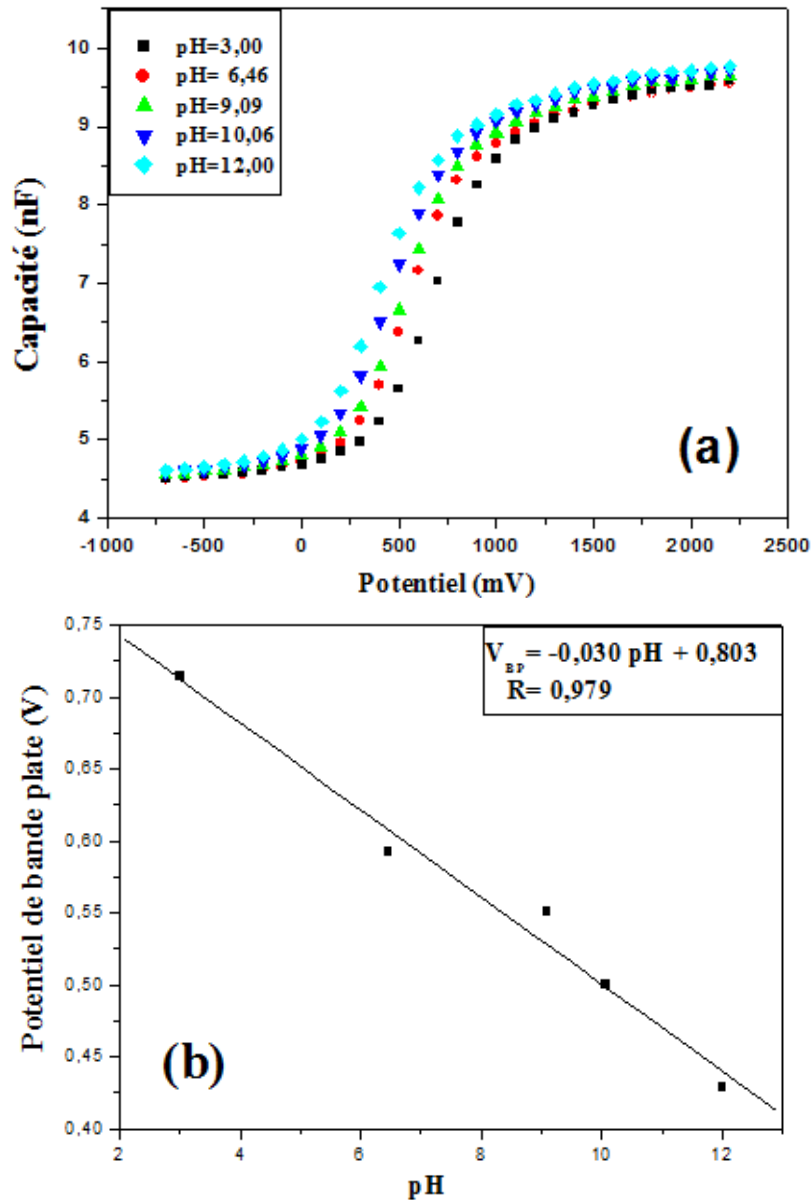


Figure (III.6): (a) les spectres capacité-potential de la structure Si/SiO₂ modifiée
(b) la variation de potentiel (V_{BP}) en fonction de la variation du pH

Les résultats obtenus ont confirmé que la couche de la membrane est bien fixée à la surface de semi-conducteur grâce à la technique de dépôt « drop-coating ». Cette technique sera utilisée au cours de l'élaboration de notre capteur.

III.3.1.3 Effet de la concentration de *m*-crésol sur la réponse de capteur

Afin d'avoir un meilleur comportement de notre capteur, on a essayé d'optimiser la masse de l'ionophore, élément essentiel et responsable d'échange d'ions entre l'électrolyte et notre capteur [33,34]. Pour cela on a préparé des membranes à différentes masses de l'ionophore mais celles qui nous a donné des résultats exploitables sont : $m_1 = 8$ mg et $m_2 = 10$ mg dans un électrolyte support KCl (0,1M ; pH =7,0).

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

La figure (III.7) représente les caractéristiques C(V) du système Si/SiO₂/ PVC+DOP/ β -CD obtenu à ces deux masses de β -cyclodextrine pour différentes concentrations en *m*-crésol variant de $1,79 \times 10^{-12}$ à $1,94 \times 10^{-2}$ g/L et dans une gamme de potentiel entre (-800 mV) et (2200 mV).

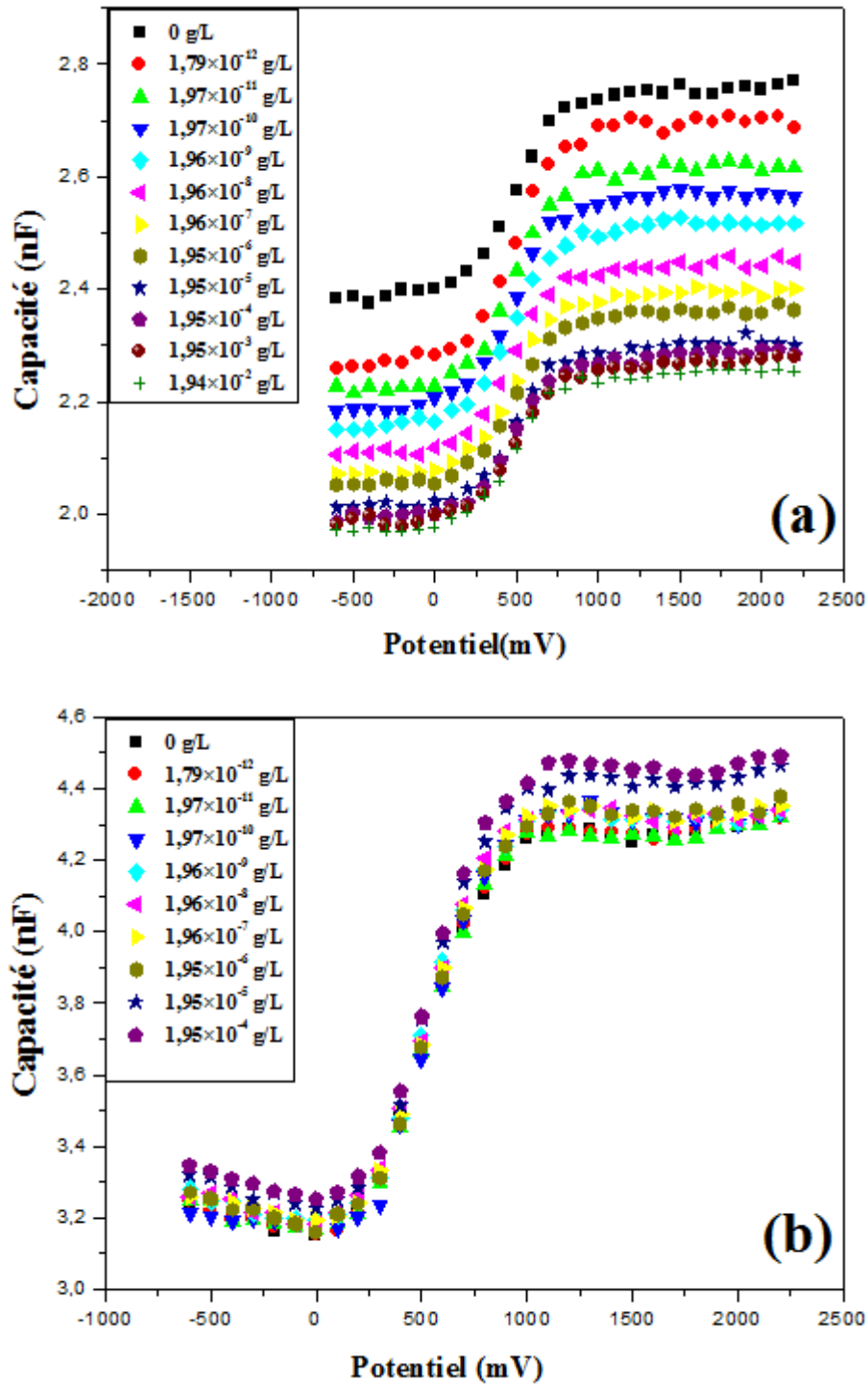


Figure (III.7) : Effet de la concentration du *m*-crésol sur la réponse de capteur pour une masse de β -CD égale à: (a) 8 mg et (b) 10 mg

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

- Pour une masse de β -cyclodextrine égale à 8 mg les courbes de capacitance montrent une variation significative du potentiel de bande plate vers les potentiels positifs lorsque la concentration de *m*-crésol augmente. Le déplacement de la caractéristique $C(V)$ dépend de la charge piégée à l'interface membrane/ SiO_2/Si .

La variation de signal $C(V)$ vers les potentiels positifs après chaque ajout de *m*-crésol ceci est dû à une variation locale du pH à l'interface entre la membrane sensible et le transducteur Si/SiO_2 suite à l'accumulation d'ions positifs à la surface de l'isolant produit par la réaction de complexation entre la β -CD et le *m*-crésol. Cette variation locale de pH provoque le changement du potentiel de bande plate V_{BP} ce qui se traduit par le déplacement des caractéristiques $C(V)$ le long de l'axe des potentiels [35,36].

On remarque aussi une variation de la capacité au niveau de régime d'accumulation, ce comportement peut être expliqué par la modification de l'épaisseur de l'isolant à la suite d'accrochage des espèces chimiques de grande taille à la surface de la couche sensible (Figure III.8). L'augmentation de l'épaisseur de la couche accrochée entraîne la diminution de la capacité totale en accumulation.

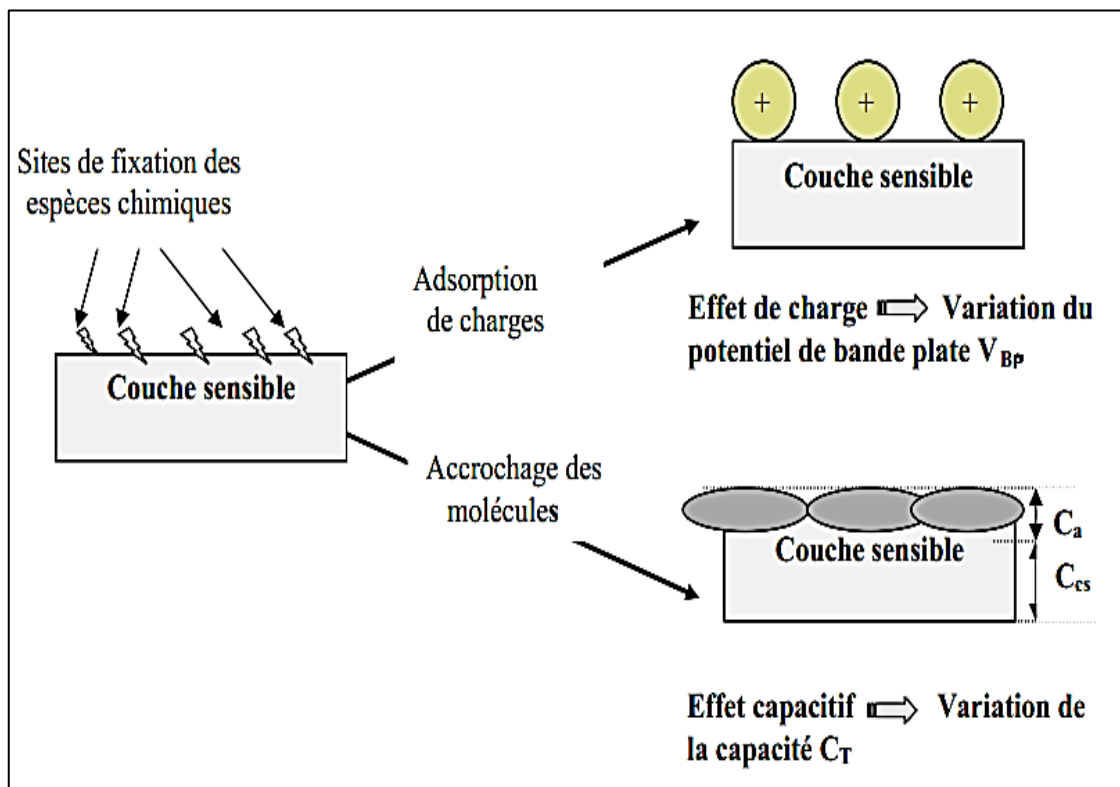


Figure (III.8) : Schéma descriptif de l'effet de charges et de l'effet capacitif [37]

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

- Pour une masse de β -cyclodextrine égale à 10 mg, on remarque d'après les spectres C(V) la stabilisation de potentiel de bande plate avec l'existence d'une variation significative dans la zone d'accumulation. Ce décalage dans la zone d'accumulation est dû à l'accrochage des espèces chimiques de grande taille à la surface de la couche sensible et qui sont les molécules de *m*-crésol, sans changement de charge à l'interface membrane/Si/SiO₂.

D'après les résultats obtenus, cette technique reste insuffisante pour caractériser les mécanismes complexes à l'interface; d'où l'utilisation des techniques transitoires restent indispensables. Pour cette raison, et afin de préciser le mécanisme de complexation à l'interface on a choisi la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, qui est plus quantitatif et offre la possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car elle permet d'accéder à de vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film,...) [38].

III.3.2 Caractérisation par la spectroscopie d'impédance

Depuis le travail de Moss et al [39], la spectroscopie d'impédance électrochimique a été largement utilisée pour caractériser les propriétés d'interface des électrodes modifiées avec des membranes polymères de poly (chlorure de vinyle) [40].

Dans ce qui suit l'électrode de platine est fonctionnalisée avec 10 μ L d'une membrane polymérique constituée d'un mélange de 8 mg de β -CD, 33 mg PVC et 67 mg DOP, les tous sont solubilisés dans 0,7 ml de THF.

III.3.2.1 Optimisation du potentiel

Dans un premier temps, nous avons cherché la valeur de la tension de polarisation qu'il faut imposer à notre système en vue d'obtenir la plus faible valeur d'impédance possible et de minimiser le phénomène de diffusion [41,42].

Les mesures d'impédance électrochimiques sont réalisées dans un électrolyte support à base de nitrate de potassium à 0,1 M et dans une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 1 Hz à différentes tension de polarisation -400, -350,-250, et -150 mV.

Les diagrammes de Nyquist et la représentation de Bode pour les différents potentiels imposés sont représentés sur la figure (III.9) :

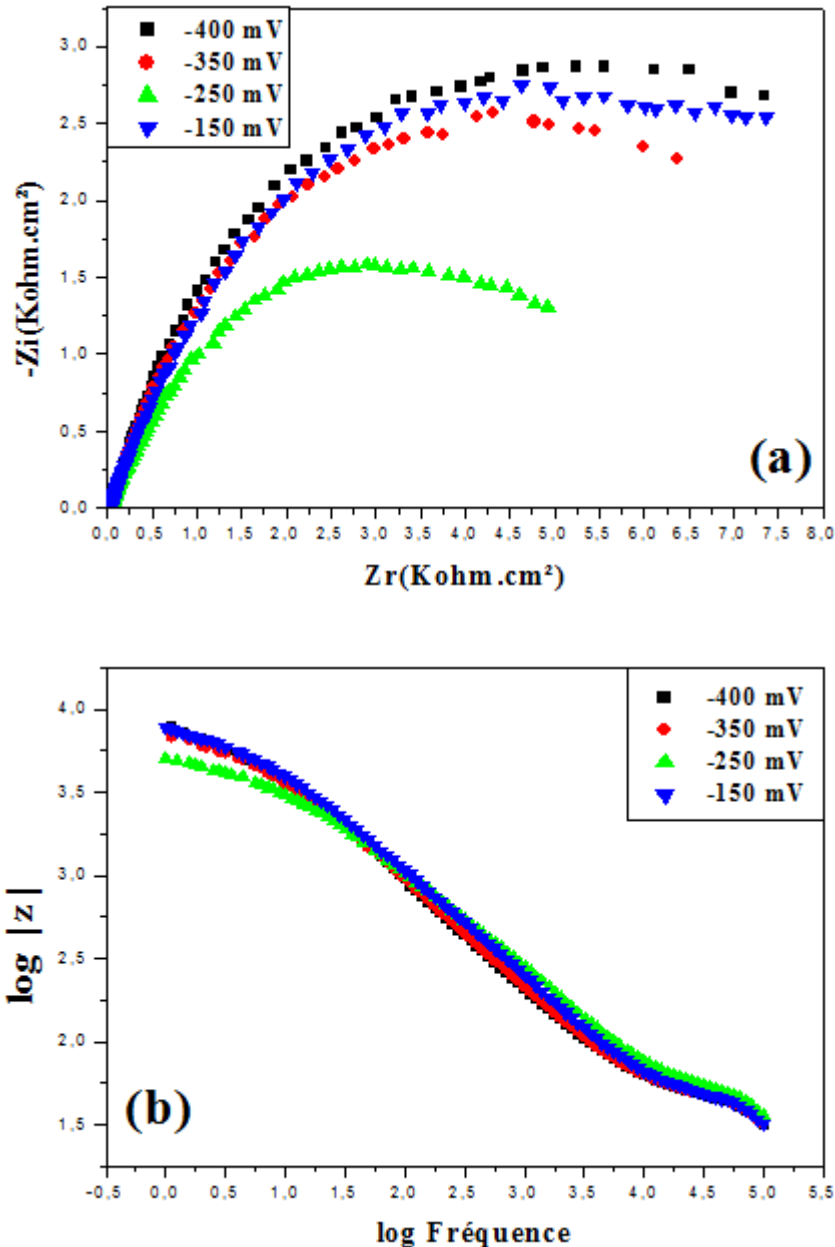


Figure (III.9) : Spectres d'impédance à différentes polarisations : (a) dans le plan de Nyquist, (b) dans le plan de Bode

Les diagrammes de Nyquist, montrent l'apparition d'un demi-cercle sur toute la gamme de fréquence allant de 100 kHz à 1 Hz, ce qui permet de définir les paramètres électriques d'interface membrane/ électrolyte.

Nous remarquons que la meilleure réponse se manifeste pour une polarisation de -250 mV, à cette polarisation la membrane polymérique présente la résistance de transfert de charge la plus faible avec une impédance de Warburg très courte, c'est-à-dire le transfert de masse qui est dû aux ions au sein de la solution n'influent pas trop sur la réponse de notre

capteur ^[43]. Contrairement aux autres potentiels, nous notons que le phénomène de diffusion est plutôt élevé.

D'après les diagrammes de Bode, on constate qu'à hautes fréquences et pour les différents potentiels imposés, l'allure des courbes obtenues reste presque la même. Par contre, à faibles fréquences, la polarisation a un effet sur l'allure des courbes, un écart important est observé entre la courbe de polarisation à -250 mV et les autres courbes de polarisation. C'est cette polarisation qui sera retenue pour la suite de notre travail.

III.3.2.2 Modélisation et analyse des spectres d'impédance à différents potentiels

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent ^[44,45].

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associé aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Les valeurs des paramètres électrochimiques sont déterminées par « fittage » de nos résultats expérimentaux par rapport au circuit électrique approprié et plus fréquemment utilisé pour les membranes polymériques ^[46-48] en utilisant le logiciel Z-view2.

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif des processus déroulant à l'interface électrode/électrolyte et le comportement électrique de ce système est représenté sur la figure (III.10). Ce circuit est constitué de 4 composants :

Une résistance d'électrolyte (R_s) due à la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (C_{dc}) pour rendre compte le caractère rugueux de la surface de l'électrode, positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{tc}) correspond au transfert de charges et une impédance de Warburg qui traduit le phénomène de diffusion du au transport de matière.

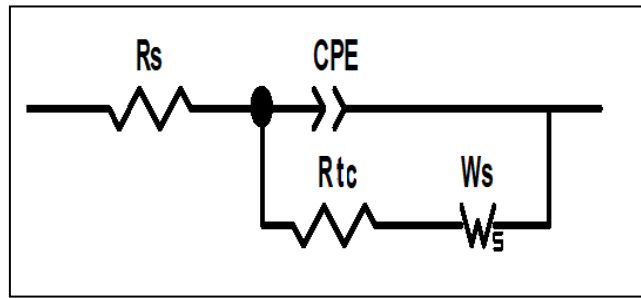


Figure (III.10) : Le circuit équivalent appliqué pour la modélisation des spectres d'impédance

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour les différentes polarisations a été obtenu en utilisant ce modèle (Figure III.10). Les spectres expérimentaux simulés de Nyquist et de Bode pour la polarisation de -250 mV sont en bonne corrélation (figure III.11).

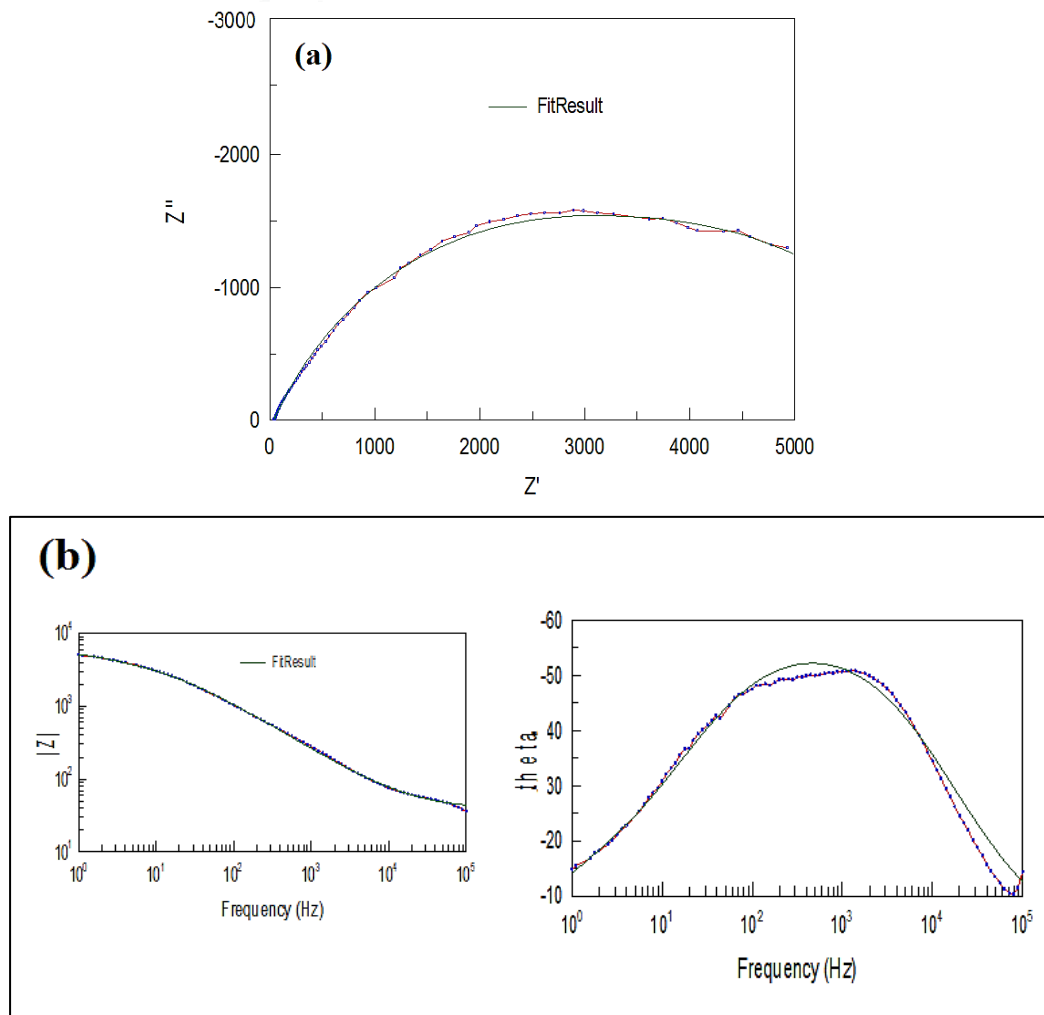


Figure (III.11) : Diagrammes d'impédance pour la polarisation de -250 mV dans un électrolyte support à base de ($[KNO_3] = 0,1 M$), (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimental, (—) courbe ajustée

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Les paramètres électrochimiques suite à la modélisation des spectres d'impédances sont rapportés sur le tableau (III.1).

Tableau (III.1) : Paramètres électrochimiques obtenus lors de la modélisation des spectres d'impédance de l'électrode de platine fonctionnalisée à différentes polarisations

Potentiel (mV)	R_S ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-R} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-T}	W_{S-P}	CPE-T ($\mu F.cm^2$)	$n_{(CPE)}$	$\chi^2 \times 10$
- 400	37,58	7980	9902	12,83	0,42	9,70	0,72	0,02
-350	36,93	7073	6054	2,33	0,50	9,85	0,71	0,02
-250	37,50	4371	2030	0,33	0,36	10,82	0,67	0,03
-150	34,96	7525	7692	31,56	0,26	9,81	0,69	0,03

On remarque qu'à une polarisation de -250 mV, la résistance de transfert de charge est la plus faible (**4371 $\Omega.cm^2$**), l'élément à phase constante est élevé (**10,82 $\mu F.cm^2$**) et l'impédance de Warburg est faible (**2030 $\Omega.cm^2$**).

III.3.2.3 Réponse de l'électrode nue et modifiée

Nous nous intéressons à étudier la réponse des électrodes nue, modifiée sans et avec couche sensible (Pt/PVC-DOP), (Pt/PVC+DOP/ β -CD) respectivement.

En fait le dépôt de la membrane provoque le changement des propriétés électrochimiques de la surface de l'électrode de platine et influe sur la réponse de notre capteur.

La caractérisation a été réalisée dans un électrolyte support à base de nitrate de potassium à 0,1 M avec une gamme de fréquence varie entre 100 kHz et 1Hz. L'amplitude de la tension alternative a été fixée à 10 mV et la tension de polarisation à - 250 mV/ ECS.

Les mesures d'impédance, qui sont réalisées avant et après le dépôt de la membrane, sont présentées dans le plan complexe de Nyquist sur la figure (III.12). Il est très clair que le diamètre du demi-cercle de Nyquist augmente significativement après le dépôt de la membrane. Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}), ont été extraites des données ajustées (tableau III.2), qui sont respectivement **1330, 3564 et 4371 $\Omega.cm^2$** pour l'électrode de platine nue, modifiée sans β -CD et modifiée avec la β -CD. Ceci peut être expliqué par la formation d'une couche sensible à la surface de l'électrode de platine.

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Cette couche ralentit le transfert de charge à la surface de l'électrode de travail (couche bloquante) [49-52].

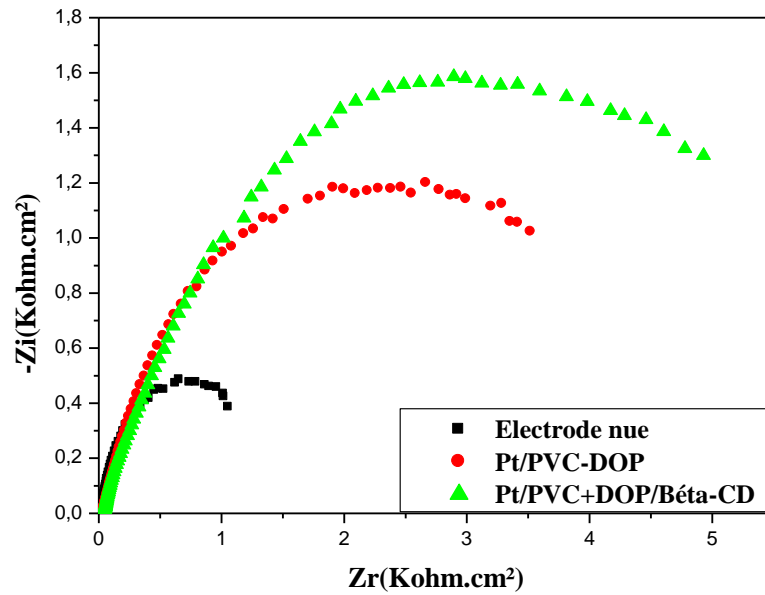


Figure (III.12) : Spectres d'impédance pour l'électrode de platine nue, modifiée sans et avec couche sensible de β -CD à une polarisation de -250 mV

Tableau (III.2) : Paramètres électrochimiques de l'électrode de platine nue, fonctionnalisée sans et avec β -CD

Electrode	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-R} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-T}	W_{S-P}	CPE-T ($\mu F.cm^2$)	$n_{(CPE)}$	χ^2 $\times 10$
Nue	25,92	1330	1320	0,29	0,83	55,51	0,80	0,06
Pt/PVC-DOP	36,65	3564	1124	0,26	0,57	11,84	0,72	0,02
Pt/PVC+DOP/ β -CD	37,50	4371	2030	0,33	0,36	10,82	0,67	0,03

Les paramètres électrochimiques déduits à partir de ces spectres d'impédance permettent de calculer le taux de recouvrement électrochimique de la monocouche en appliquant la relation (III.3) [53].

$$\theta = 1 - \frac{R_{tc}}{R_{tc}^*} \quad \text{Equation (III.3)}$$

Où, R_{tc} et R_{tc}^* sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'électrode nue et modifiée avec β -CD.

Dans ce cas, le taux de recouvrement électrochimique est égal à 0,70. Ce qui veut dire, que 70% de la surface de l'électrode était couvrée par la membrane. La grande valeur de

l'impédance de Warburg et le taux de couverture montre que la membrane ne constitue pas une couche isolante mais plutôt une couche diffusionnelle [54].

III.3.2.4 Étude de la réponse du capteur Pt/PVC+DOP/ β -CD

Une fois que la stabilisation du système est obtenue, des analyses d'impédance ont été effectuées pour la structure Pt/PVC+DOP/ β -CD, nous avons procédé à des injections successives de différentes concentrations de *m*-crésol, allant de $1,79 \times 10^{-12}$ jusqu'à $1,94 \times 10^{-2}$ g/L, dans un électrolyte support à base de ($[KNO_3] = 0,1$ M), les mesures étant effectuées à une polarisation de -250 mV et une gamme de fréquence de 100 kHz à 1Hz.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.13). On remarque clairement une variation d'impédance qui se traduit par une diminution de la résistance du système en fonction de l'augmentation de la concentration de *m*-crésol. On remarque aussi d'après ces diagrammes que cet effet a lieu dans les faibles valeurs de fréquences, ce qui indique que notre capteur est sensible aux concentrations ajoutées.

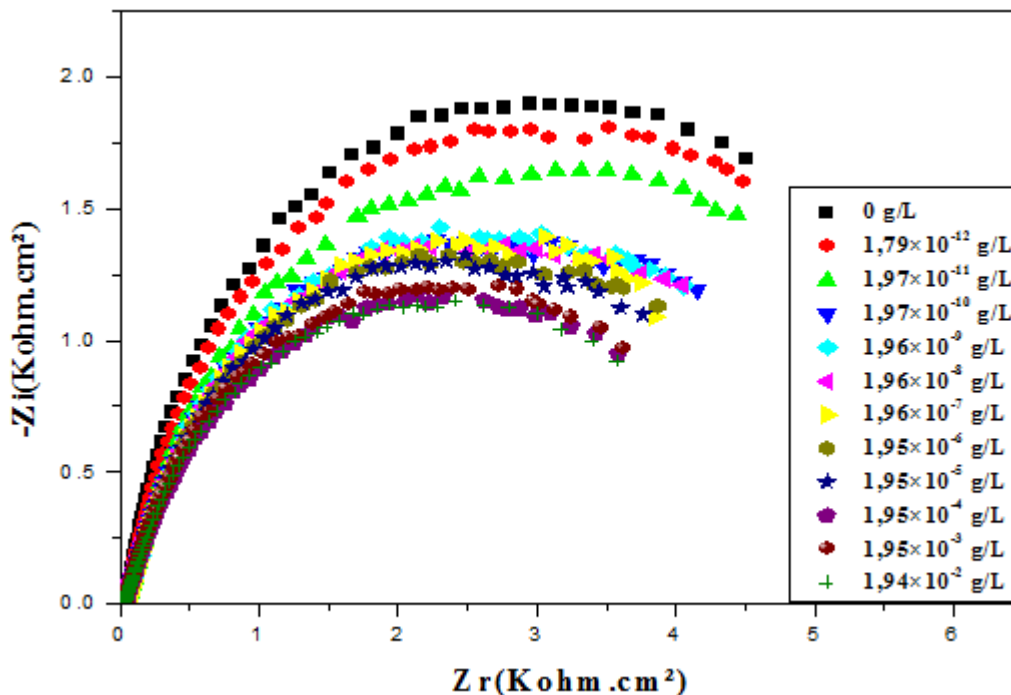


Figure (III.13) : Diagramme de Nyquist pour différentes concentrations en *m*-crésol

Ces diagrammes peuvent être ajustés à l'aide du circuit équivalent présenté sur la figure (III.10). Les valeurs obtenues pour les éléments R_s , R_{tc} , CPE et W_s après régression sont présentées dans le tableau (III.3).

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Tableau (III.3) : Paramètres électrochimiques obtenus lors du fittage des spectres d'impédance de l'électrode modifiée à différentes concentrations de *m*-crésol

[<i>m</i> -crésol] (g/L)	R_S ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-R} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-T}	W_{S-P}	CPE-T ($\mu F.cm^2$)	$n_{(CPE)}$	$\chi^2 \times 10$
00	47,22	4699	1503	0,24	0,57	08,01	0,79	0,04
$1,79 \times 10^{-12}$	47,08	4430	2811	0,91	0,40	07,27	0,82	0,04
$1,97 \times 10^{-11}$	43,34	4300	2928	1,23	0,38	09,26	0,74	0,03
$1,97 \times 10^{-10}$	41,26	4101	3615	2,68	0,48	09,85	0,72	0,02
$1,96 \times 10^{-9}$	40,27	3969	3718	3,42	0,39	09,94	0,72	0,02
$1,96 \times 10^{-8}$	38,62	3813	3634	4,11	0,33	10,95	0,71	0,02
$1,96 \times 10^{-7}$	35,17	3674	3354	4,72	0,27	11,78	0,71	0,03
$1,95 \times 10^{-6}$	35,18	3518	3045	4,95	0,22	12,73	0,69	0,03
$1,95 \times 10^{-5}$	34,74	3425	3006	5,10	0,21	13,27	0,69	0,04
$1,95 \times 10^{-4}$	34,33	3282	3524	7,52	0,33	15,19	0,69	0,03
$1,95 \times 10^{-3}$	34,67	3182	4078	9,61	0,31	13,51	0,69	0,04
$1,94 \times 10^{-2}$	34,27	2989	3452	4,26	0,27	15,49	0,68	0,03

D'après ce tableau, on constate que :

- Les meilleurs résultats du fit sont obtenus avec une erreur moyenne de l'ordre de $\chi^2 = 10^{-3}$.
- La résistance du transfert de charge diminue avec l'augmentation de la concentration du *m*-crésol : ceci peut être expliqué par l'augmentation de la force ionique de la solution avec l'augmentation de la concentration du polluant, ce qui facilite le transfert ionique à l'interface électrode/électrolyte et engendre en conséquence la diminution de la résistance de transfert de charge [55-57].
- L'élément à phase constante CPE prend en considération les inhomogénéités de la surface (porosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur, rugosité, diffusion,...etc.). Il est caractérisé par un nombre n qui peut prendre les valeurs -1 ; 0 ; 0,5 ou 1 et qui correspondent respectivement à une inductance, impédance pure, termes de Warburg ou capacitance. Les valeurs de CPE ont été déduites dans notre cas pour des coefficients $n > 0,7$.

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

A partir des résultats de tableau (III.3), on a calculé la variation de la résistance de transfert de charge ΔR_{tc} par rapport au logarithme décimale de la concentration de *m*-crésol ajoutée comme le montre le tableau (III.4) et la figure (III.14). Le changement de la résistance de la membrane polymérique a été calculé selon l'équation [58-60]:

$$\Delta R_{tc} = R_{tc}^{c=0} - R_{tc}^c \quad \text{Equation (III.4)}$$

Où : $R_{tc}^{c=0}$ et R_{tc}^c sont les valeurs de la résistance de transfert de charge avant et après injection du *m*-crésol.

Tableau (III.4) : Evaluation de ΔR_{tc} en fonction de $\log [m\text{-crésol}]$

log[C] (g/L)	-11,74	-10,70	-09,70	-08,70	-07,70	-06,70
ΔR_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	269	399	598	730	886	1025
log[C] (g/L)	-05,70	-04,70	-03,70	-02,70	-01,70	/
ΔR_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1181	1274	1417	1517	1710	/

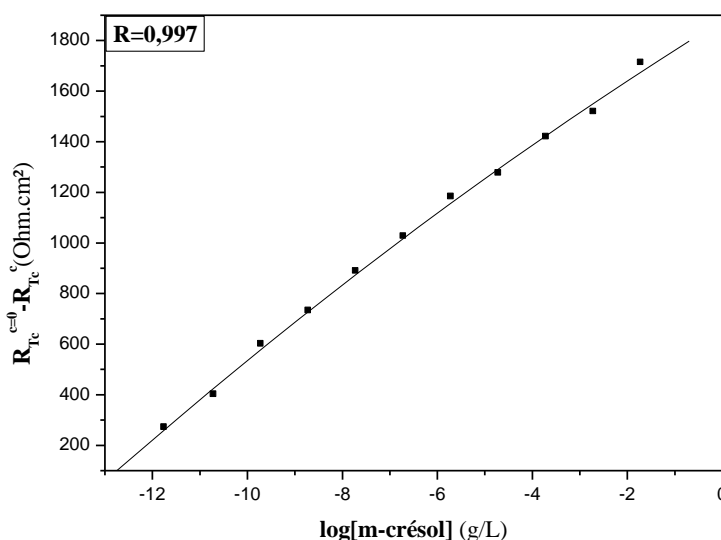


Figure (III.14) : Variation de la résistance suite à l'injection de différentes concentrations du *m*-crésol

On peut voir d'après la courbe de calibration que le capteur a une réponse linéaire dans une gamme de concentration en *m*-crésol entre $1,79 \times 10^{-12}$ et $1,94 \times 10^{-2}$ g/L, avec un bon coefficient de corrélation d'environ 0,997 et une limite de détection égale à $1,79 \times 10^{-12}$ g/L.

III.3.2.5 Sélectivité du capteur élaboré

La sélectivité est l'aptitude d'un capteur à discerner un polluant parmi d'autres [61,62]. Elle est généralement définie comme le rapport de la sensibilité (S) à un polluant sur la sensibilité à un autre polluant interférent pour des concentrations identiques et dans les mêmes conditions d'analyse (gamme de fréquence, potentiel et électrolyte support).

Dans notre cas, on a comparé la sélectivité du *m*-crésol par rapport aux autres polluants chimiques qui peuvent potentiellement se retrouver avec le *m*-crésol dans les eaux usées. Les polluants utilisés pour l'étude de leurs interférences sont :

- Les dérivés phénoliques qui sont des polluants toxiques majeurs couramment observés dans les effluents de diverses eaux usées [63-67]. Parmi ces composés, on a choisi le *p*-crésol, le bisphénol A, et le chlorophénol parce qu'ils sont de la même famille de *m*-crésol et donc chimiquement très proche. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (III.15.a), (III.15.b) et (III.15.c).

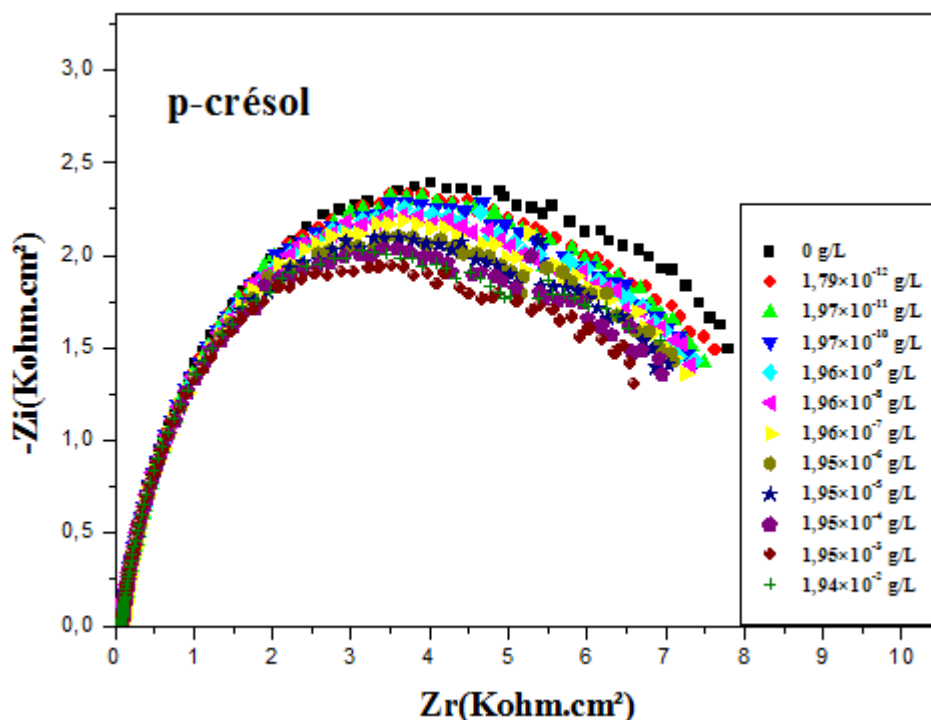


Figure (III.15.a) : Spectres d'impédances de l'interfèrent *p*-crésol réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ($[KNO_3] = 0,1$ M) et à -250 mV

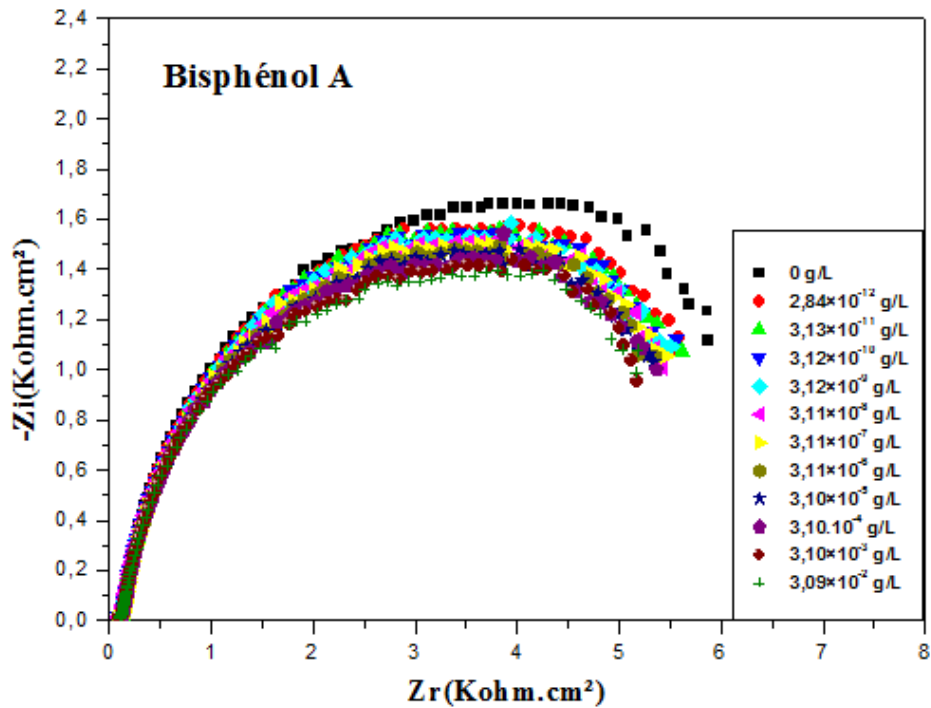


Figure (III.15.b) : Spectres d'impédances de l'interfèrent bisphénol A réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ($[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$) et à -250 mV

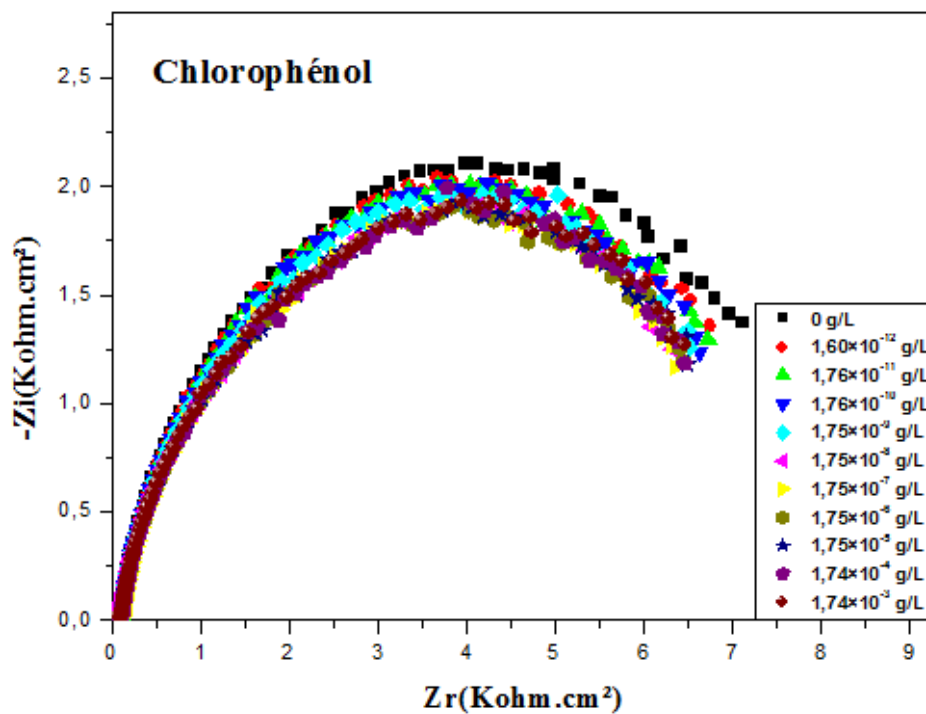


Figure (III.15.c) : Spectres d'impédances de l'interfèrent chlorophénol réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ($[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$) et à -250 mV

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

- Les polluants inorganiques comme les ions de métaux lourds. La contamination de l'environnement par ces ions a suscité un grand intérêt dans le domaine écologique et de la santé publique mondiale. De plus, l'exposition humaine a considérablement augmenté en raison d'une augmentation exponentielle de leur utilisation dans plusieurs applications industrielles, agricoles, domestiques et technologiques [68,69]. Et pour étudier la sélectivité de notre capteur vers ces ions on a choisi les plus fréquemment rencontrés dans l'environnement et qui sont les cations de plomb, de zinc et de cobalt, voir figures (III.16.a), (III.16.b) et (III.16.c).

Les paramètres électrochimiques obtenus lors du fittage des spectres de ces interférents sont récapitulés dans les tableaux (III.5) et (III.6) :

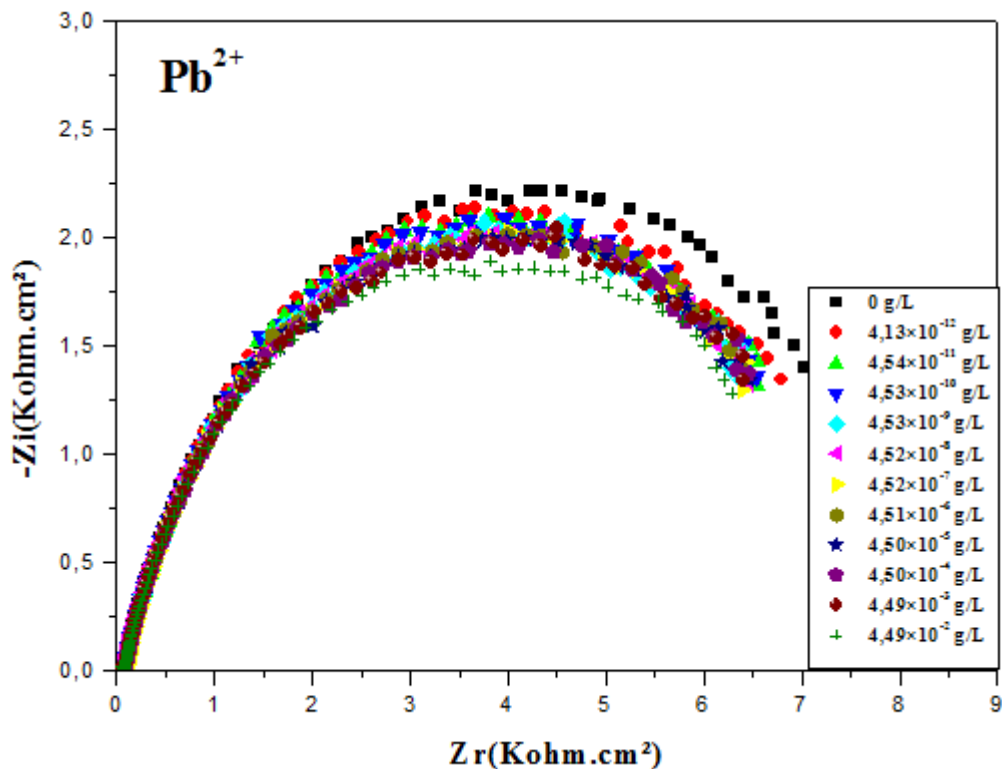


Figure (III.16.a) : Spectres d'impédances de l'interfèrent (Pb^{2+}) réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ($[KNO_3] = 0,1 M$) et à -250 mV

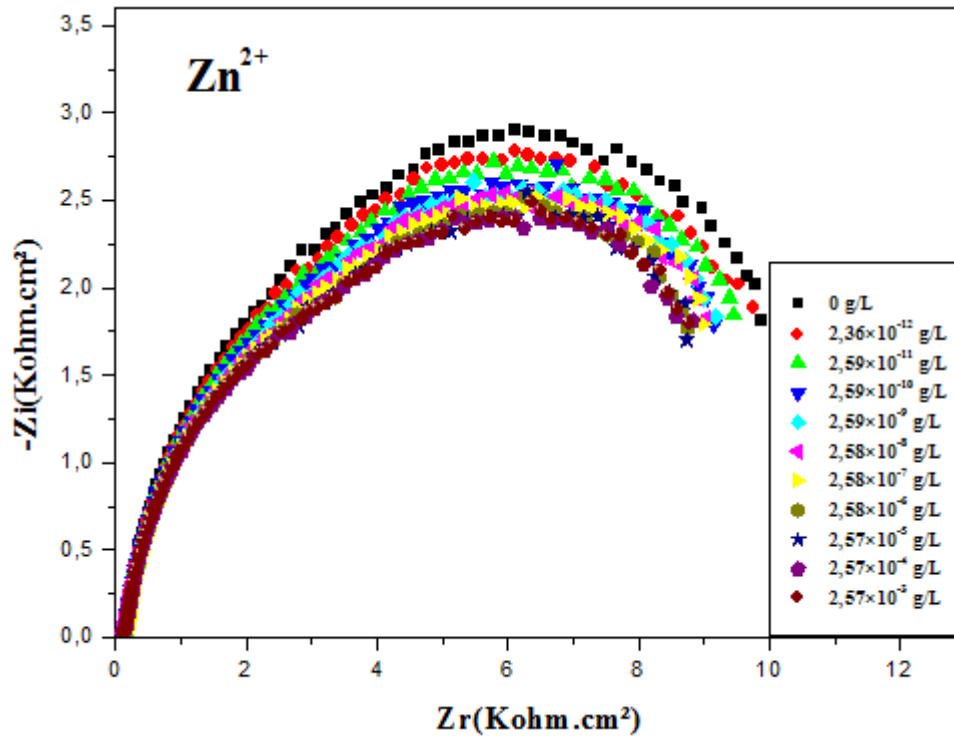


Figure (III.16.b) : Spectres d'impédances de l'interfèrent (Zn^{2+}) réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ($[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$) et à -250 mV

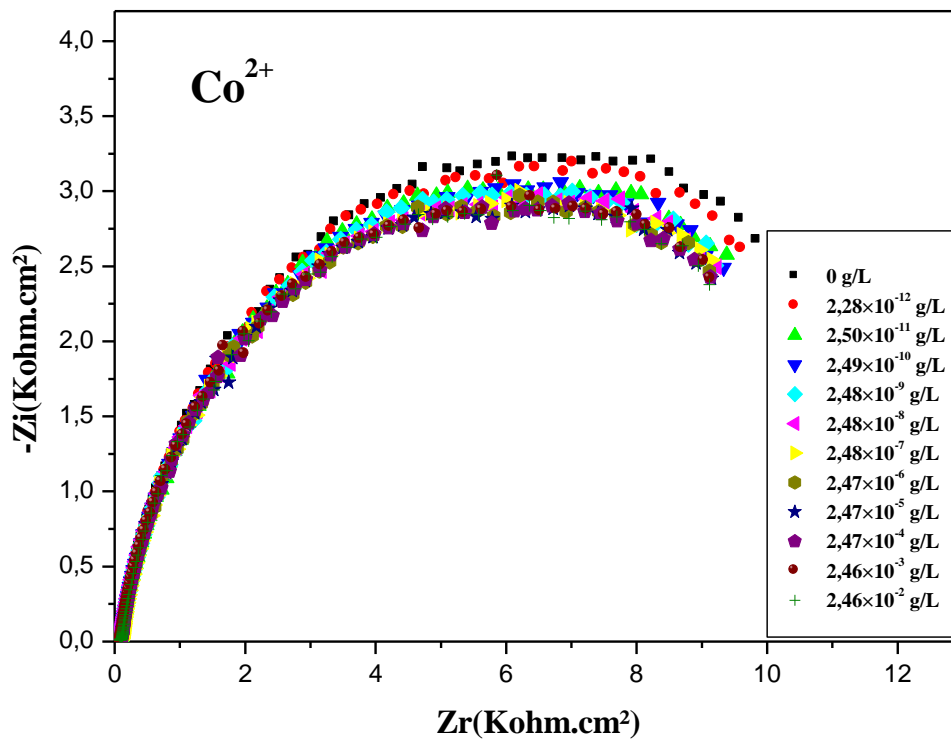


Figure (III.16.c) : Spectres d'impédances de l'interfèrent (Co^{2+}) réalisés dans une gamme de fréquence de 100 kHz -1 Hz, électrolyte support ($[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$) et à -250 mV

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Tableau (III.5) : Paramètres électrochimiques obtenus à partir du fittage des spectres d'impédance des composés phénoliques à -250 mV

Composés phénoliques	[C](g/L)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{Tc} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-R} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-T}	W_{S-P}	CPE-T ($\mu F.cm^2$)	$n_{(CPE)}$	χ^2 $\times 10$
p-crésol	0,00	38,07	2188	2425	0,22	0,34	4,49	0,82	0,02
	$1,79 \times 10^{-12}$	38,09	1855	2927	0,37	0,27	4,56	0,82	0,03
	$1,97 \times 10^{-11}$	37,97	1671	3365	0,70	0,23	4,60	0,82	0,03
	$1,97 \times 10^{-10}$	38,19	1575	3568	0,94	0,21	4,59	0,82	0,03
	$1,96 \times 10^{-9}$	38,51	1544	3499	0,81	0,22	4,52	0,83	0,03
	$1,96 \times 10^{-8}$	38,74	1494	3730	1,22	0,21	4,48	0,83	0,03
	$1,96 \times 10^{-7}$	39,04	1416	3779	1,22	0,21	4,39	0,83	0,03
	$1,95 \times 10^{-6}$	39,35	1355	3832	1,31	0,21	4,27	0,83	0,03
	$1,95 \times 10^{-5}$	39,69	1249	4142	2,07	0,20	4,26	0,83	0,03
	$1,95 \times 10^{-4}$	40,17	1130	4391	2,92	0,19	4,12	0,83	0,03
	$1,95 \times 10^{-3}$	40,62	804	6631	2,78	0,15	4,03	0,84	0,03
$1,94 \times 10^{-2}$	40,41	961	8489	2,33	0,16	3,88	0,84	0,03	
Bisphénol A	0,00	52,45	1262	2127	0,14	0,36	5,69	0,79	0,02
	$2,84 \times 10^{-12}$	53,10	814	2667	0,20	0,27	5,53	0,79	0,02
	$3,13 \times 10^{-11}$	53,35	732	2747	0,21	0,26	5,63	0,79	0,02
	$3,12 \times 10^{-10}$	53,54	705	2761	0,21	0,26	5,66	0,79	0,02
	$3,12 \times 10^{-9}$	53,89	649	2862	0,24	0,25	5,69	0,79	0,02
	$3,11 \times 10^{-8}$	54,09	609	2874	0,24	0,25	5,64	0,79	0,02
	$3,11 \times 10^{-7}$	54,93	577	2902	0,27	0,25	5,55	0,79	0,02
	$3,11 \times 10^{-6}$	56,54	564	2993	0,32	0,24	5,82	0,78	0,02
	$3,10 \times 10^{-5}$	56,28	545	3026	0,35	0,23	5,82	0,78	0,02
	$3,10 \times 10^{-4}$	57,43	536	3086	0,41	0,23	5,87	0,78	0,02
	$3,10 \times 10^{-3}$	57,82	458	3196	0,48	0,22	5,62	0,78	0,02
$3,09 \times 10^{-2}$	58,20	451	3243	0,58	0,22	5,56	0,78	0,02	
Chlorophénol	0,00	38,42	1031	3102	0,12	0,30	4,47	0,81	0,02
	$1,60 \times 10^{-12}$	39,47	674	3395	0,12	0,27	4,59	0,81	0,02
	$1,76 \times 10^{-11}$	40,30	646	3393	0,12	0,27	4,29	0,81	0,02
	$1,76 \times 10^{-10}$	41,22	585	3448	0,12	0,27	4,09	0,81	0,02
	$1,75 \times 10^{-9}$	41,84	485	3499	0,12	0,27	3,92	0,81	0,02
	$1,75 \times 10^{-8}$	42,36	446	3448	0,12	0,28	3,75	0,81	0,02
	$1,75 \times 10^{-7}$	43,14	395	3497	0,12	0,28	3,69	0,81	0,02
	$1,75 \times 10^{-6}$	43,58	475	3403	0,12	0,28	3,85	0,81	0,02
	$1,75 \times 10^{-5}$	44,23	546	3322	0,11	0,29	3,92	0,80	0,02
	$1,74 \times 10^{-4}$	44,88	518	3386	0,12	0,28	3,88	0,80	0,02
	$1,74 \times 10^{-3}$	45,43	584	3363	0,13	0,28	4,00	0,80	0,02

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Tableau (III.6) : Paramètres électrochimiques obtenus à partir du fittage des spectres d'impédance des ions de métaux lourds à -250 mV

Ions	[C](g/L)	R _S (Ω .cm ²)	R _{Tc} (Ω .cm ²)	W _{S-R} (Ω .cm ²)	W _{S-T}	W _{S-P}	CPE-T (μ F.cm ²)	n _(CPE)	χ^2 ×10
Pb ²⁺	0,00	33,05	1033	3303	0,09	0,25	7,29	0,76	0,02
	4,13×10 ⁻¹²	33,65	578	3705	0,10	0,20	8,57	0,76	0,02
	4,54×10 ⁻¹¹	35,87	453	3796	0,11	0,20	8,39	0,76	0,02
	4,53×10 ⁻¹⁰	36,09	425	3918	0,14	0,19	8,62	0,76	0,02
	4,53×10 ⁻⁹	36,31	389	3960	0,17	0,19	8,40	0,76	0,02
	4,52×10 ⁻⁸	36,15	440	4135	0,31	0,17	9,20	0,75	0,02
	4,52×10 ⁻⁷	36,88	419	4154	0,33	0,17	9,16	0,75	0,02
	4,51×10 ⁻⁶	37,21	489	4227	0,47	0,17	9,39	0,75	0,02
	4,50×10 ⁻⁵	37,14	465	4150	0,37	0,17	9,20	0,75	0,02
	4,50×10 ⁻⁴	37,38	505	4262	0,58	0,17	9,27	0,75	0,02
	4,49×10 ⁻³	37,55	525	4191	0,52	0,17	9,28	0,74	0,02
4,49×10 ⁻²	37,96	259	4555	0,85	0,17	8,75	0,74	0,02	
Zn ²⁺	0,00	59,80	1455	4404	0,12	0,31	2,65	0,80	0,01
	2,36×10 ⁻¹²	60,24	1235	4565	0,14	0,30	2,64	0,79	0,01
	2,59×10 ⁻¹¹	60,89	1165	4569	0,15	0,30	2,58	0,79	0,01
	2,59×10 ⁻¹⁰	61,76	915	4946	0,20	0,27	2,44	0,80	0,01
	2,59×10 ⁻⁹	62,54	1015	4678	0,19	0,29	2,56	0,79	0,01
	2,58×10 ⁻⁸	62,80	955	4793	0,21	0,28	2,56	0,79	0,01
	2,58×10 ⁻⁷	62,94	1005	4647	0,20	0,29	2,62	0,79	0,01
	2,58×10 ⁻⁶	64,58	725	4764	0,19	0,28	2,23	0,80	0,01
	2,57×10 ⁻⁵	64,79	705	4804	0,20	0,28	2,26	0,80	0,01
	2,57×10 ⁻⁴	65,05	655	4864	0,20	0,27	2,25	0,80	0,01
	2,57×10 ⁻³	65,53	725	4825	0,21	0,27	2,29	0,80	0,01
Co ²⁺	0,00	41,96	1907	4423	0,24	0,32	5,37	0,80	0,02
	2,28×10 ⁻¹²	42,67	1597	4911	0,31	0,28	5,35	0,80	0,02
	2,50×10 ⁻¹¹	43,31	1217	5313	0,37	0,26	5,35	0,80	0,02
	2,49×10 ⁻¹⁰	43,94	1107	5496	0,40	0,25	5,35	0,81	0,02
	2,48×10 ⁻⁹	44,62	1047	5600	0,44	0,24	5,29	0,81	0,02
	2,48×10 ⁻⁸	45,33	1097	5668	0,55	0,24	5,20	0,81	0,02
	2,48×10 ⁻⁷	45,80	997	6041	0,76	0,23	5,16	0,81	0,02
	2,47×10 ⁻⁶	46,24	907	6057	0,74	0,23	5,09	0,81	0,02
	2,47×10 ⁻⁵	46,93	877	5857	0,56	0,23	5,09	0,81	0,02
	2,47×10 ⁻⁴	47,43	847	6218	0,84	0,22	5,09	0,81	0,02
	2,46×10 ⁻³	48,04	927	6106	0,78	0,22	5,08	0,81	0,02
2,46×10 ⁻²	49,12	807	6441	1,03	0,21	4,98	0,81	0,02	

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

La figure (III.17) représente les courbes de calibration correspondantes à l'influence de l'injection des différentes concentrations d'interférents sur la réponse de l'électrode modifiée, et les propriétés analytiques déduites de ces courbes, y compris la sensibilité, la gamme de linéarité, la limite de détection, le coefficient de corrélation et la sélectivité pour les différents éléments interférents, sont présentées dans le tableau (III.7).

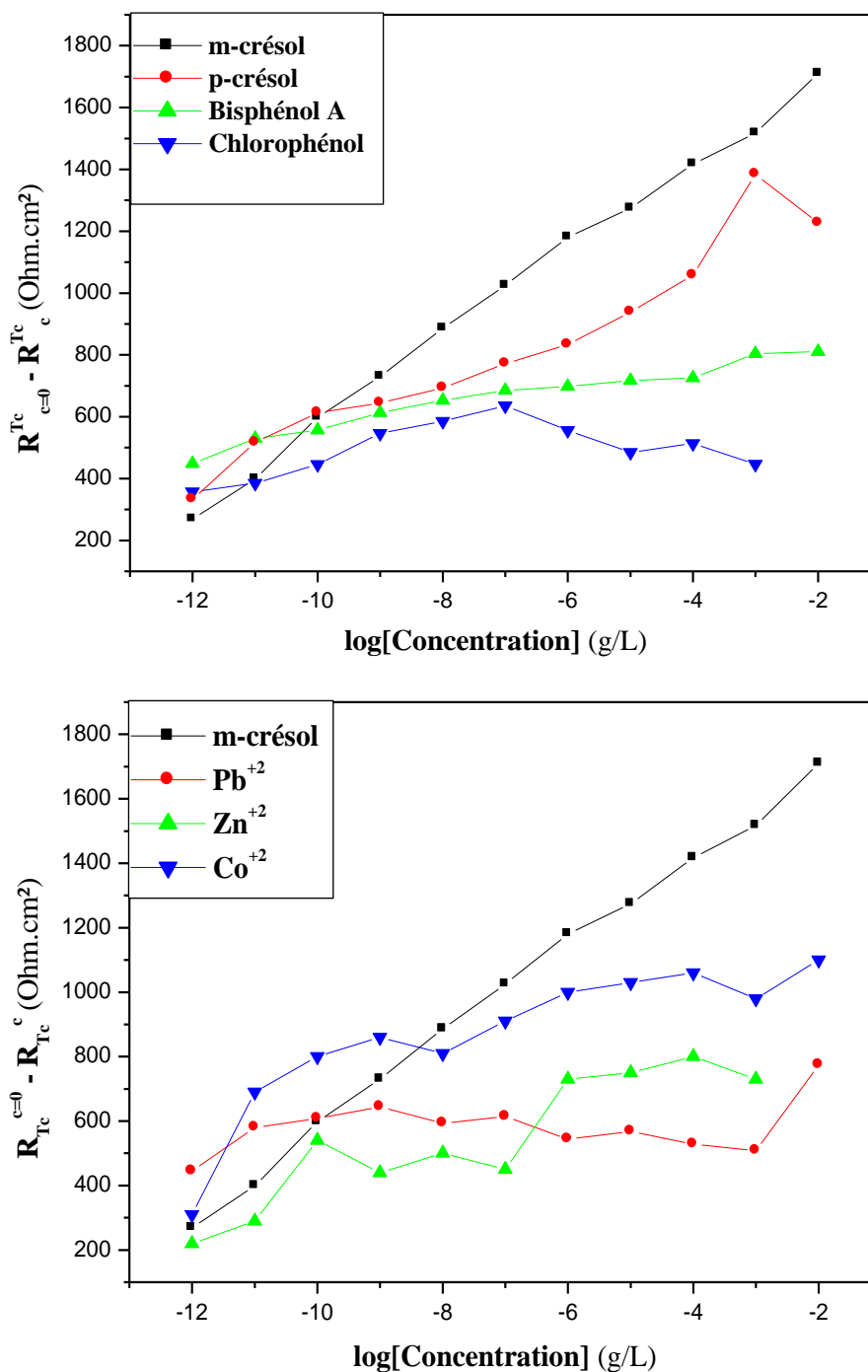


Figure (III.17) : Courbes de calibration des éléments interférents

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Tableau (III.7) : Les propriétés analytiques du capteur à base de β -cyclodextrine pour les éléments interférents

Analyte	Sensibilité ($\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Gamme de linéarité ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	LDD ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Sélectivité	Coefficient de corrélation
m-crésol	140,81	$1,79 \times 10^{-12}$ à $1,94 \times 10^{-2}$	$1,79 \times 10^{-12}$	/	0,997
p-crésol	90,92	$1,96 \times 10^{-9}$ à $1,95 \times 10^{-4}$	$1,96 \times 10^{-9}$	01,55	0,965
Bisphénol A	33,37	$3,13 \times 10^{-11}$ à $3,11 \times 10^{-8}$	$1,76 \times 10^{-10}$	04,21	0,978
Chlorophénol	12,01	$1,76 \times 10^{-10}$ à $1,75 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^{-11}$	11,64	0,410
Pb²⁺	07,87	$4,53 \times 10^{-10}$ à $4,50 \times 10^{-4}$	$4,53 \times 10^{-10}$	17,90	0,315
Zn²⁺	60,78	$2,59 \times 10^{-9}$ à $2,57 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{-9}$	02,32	0,909
Co²⁺	58,36	$2,48 \times 10^{-8}$ à $2,47 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-8}$	02,41	0,865

A partir de ces résultats, on peut déduire que l'affinité pour la β -cyclodextrine était faible pour les éléments interférents suivants : le bisphénol A, le chlorophénol et les cations de plomb, par contre dans le cas de *p*-crésol, cations de zinc et de cobalt ces interférents sont considérés comme des éléments gênants car ils présentent une affinité vers la β -CD.

Le *m*-crésol présente l'affinité la plus élevée, car il a montré la plus grande variation de ΔR_{TC} avec une meilleure gamme de linéarité, bon coefficient de corrélation, faible limite de détection et la sensibilité la plus élevée. On obtient alors l'équation de régression linéaire:

$$\Delta R_{TC} = 140,81 \log[m - \text{crésol}] + 1944,52 \quad ; R = 0,997 \quad \text{Equation (III.5)}$$

Il faut noter que la sélectivité de notre capteur vers le *m*-crésol est égale à 1,55; 2,32 et 2,41 fois plus élevée que la sélectivité vers le *p*-crésol, les cations de zinc et de cobalt, respectivement. D'après ces précédents résultats, on conclut qu'on ne peut pas détecter le *m*-crésol en présence de : *p*-crésol, cations de zinc et de cobalt, car ces éléments sont des éléments gênants pour la détection de notre élément cible.

III.3.2.6 Etude de la durée de vie

Pour étudier la stabilité à long terme de stockage et la capacité de multi-utilisation ^[70], l'électrode modifiée a été utilisée cinq fois sur une période de 40 jours pour mesurer la réponse de notre capteur à une concentration de $1,96 \times 10^{-9}$ g/L de *m*-crésol. Au cours de cette période d'étude, l'électrode modifiée a été rincée deux à trois fois avec l'électrolyte support

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

([KNO₃] = 0,1 M) et séchée à l'air libre avant son utilisation. L'électrode modifiée a été conservée dans la même solution d'électrolyte lorsqu'elle n'a été pas utilisée.

Les résultats obtenus montrent que le capteur élaboré présente 100% du signal initial pendant les 10 premiers jours après cette période une chute rapide de la réponse a été remarqué (voir figure III.18).

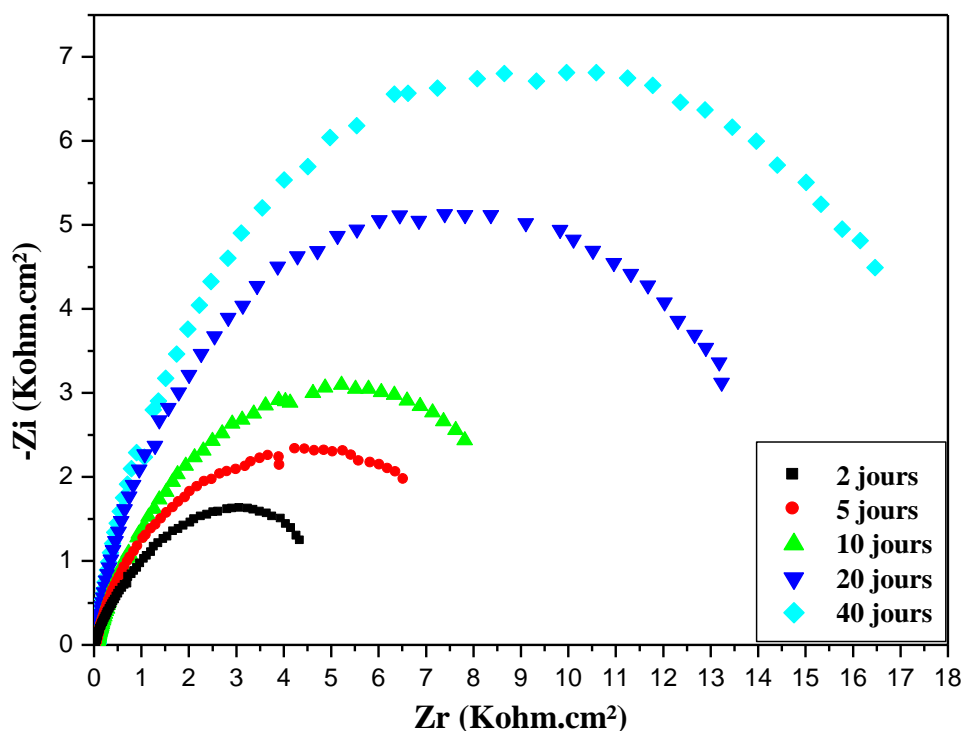


Figure (III.18) : Les spectres d'impédances après l'injection de $1,96 \times 10^{-9}$ g/L de *m*-crésol. Les mesures ont été réalisées dans un électrolyte support à base de ([KNO₃] = 0,1 M) et gamme de fréquence de 100 kHz-1Hz à -250 mV/ECS

Tableau (III.8) : Variation de la résistance de transfert de charge au cours du temps

Jours	2 Jours		5 Jours		10 Jours		20 Jours		40 Jours	
[C] (g/L) $\times 10^{-9}$	0	1,96	0	1,96	0	1,96	0	1,96	0	1,96
R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	6269	5941	10555	10226	11831	11501	17119	17102	20051	20033
ΔR_{tc} ($\Omega.cm^2$)	328		329		330		17		18	

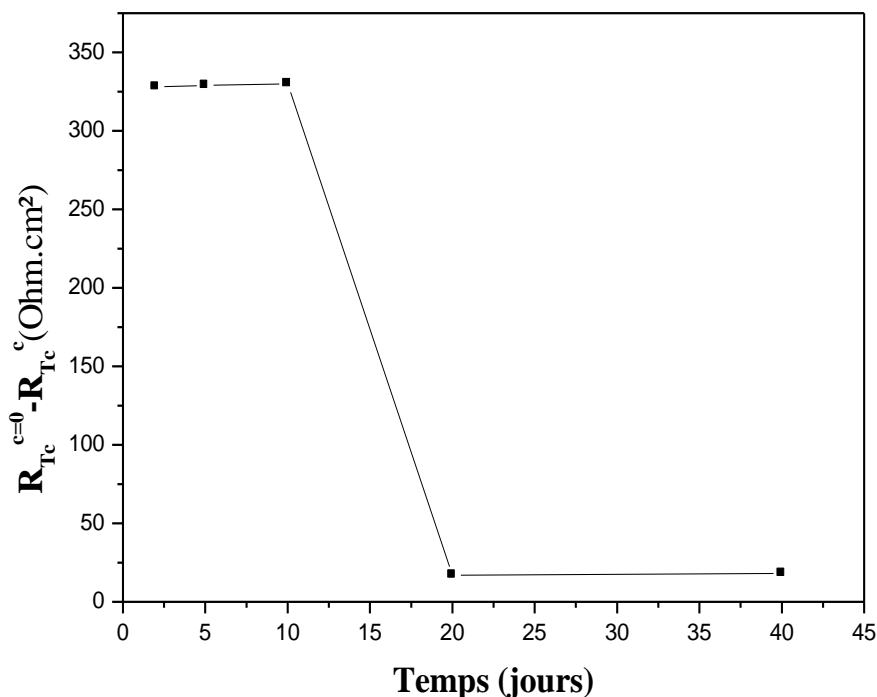


Figure (III.19) : Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la durée de vie de capteur

La figure (III.19) montre que la variation de la résistance de transfert de charge reste constante durant 10 jours de stockage, au-delà de cette période on remarque que le capteur reste un peu fonctionnel mais avec une divergence de plus en plus remarquable dans les valeurs de la variation des résistances enregistrées.

Cette diminution signifie la diminution de la sensibilité de notre capteur qui peut s'expliquer par la diminution de l'accessibilité de la membrane à base de β -CD pour le *m*-crésol.

Le capteur élaboré est donc capable d'identifier le *m*-crésol pendant 10 jours. Au-delà du 10^{ème} jour, un réétalonnage du système, c'est-à-dire une reconstruction du capteur, doit obligatoirement être effectuée.

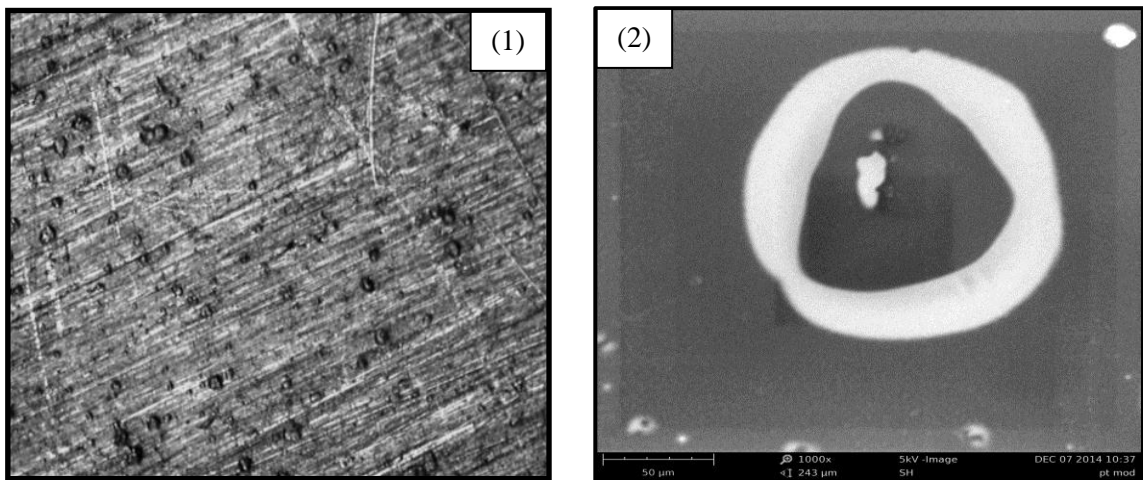
III.3.2.7 Caractérisation de la surface de la membrane modifiée avant et après immersion dans une solution de *m*-crésol

La morphologie de la matrice Pt/PVC+DOP/ β -CD préparée a été examinée par le microscope optique (MO) et le microscope électronique à balayage (MEB). La figure (III.20) montre les photographies par MO (grossissement 60X) et par MEB (grossissement 1000X) de la surface de la membrane modifiée avant et après immersion dans une solution de *m*-crésol à une concentration de $1,94 \times 10^{-2}$ g/L. Cette observation microscopique montre bien

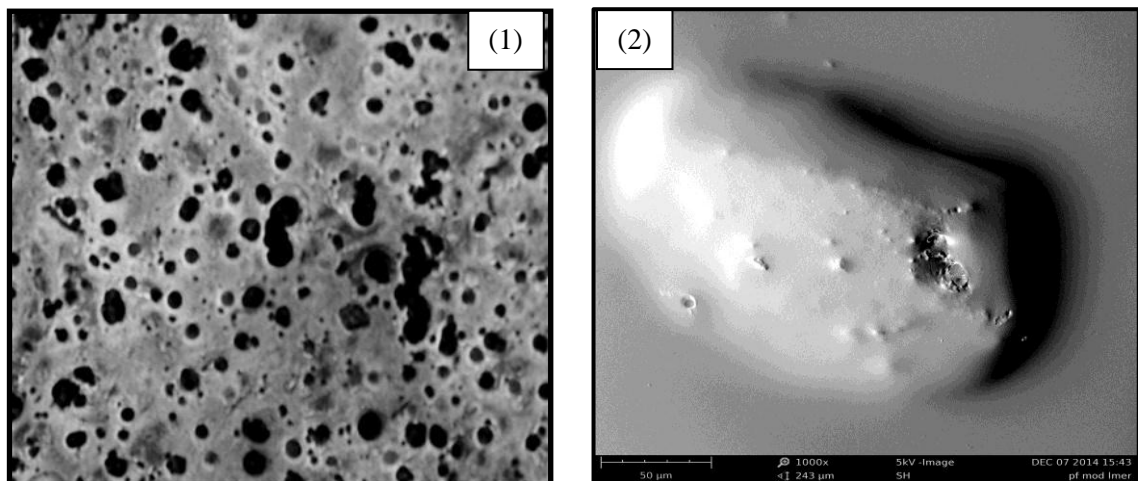
Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

l'apparition des pores uniformément distribués sur la surface de l'électrode de platine, offrant une surface hautement accessible pour les interactions hôte-invité, voir la figure (III.20.a).

Après l'immersion dans la solution de *m*-crésol (figure III.20.b), le changement de la morphologie de la surface a été observé et les tailles de ces pores sont devenues plus importantes, montrant ainsi la modification de la surface de la membrane exposée à la solution de *m*-crésol. Cette observation morphologique nous laisse penser à une forte association entre les molécules de β -CD et celle de *m*-crésol.



(a) : Photographie par (1) MO et (2) MEB de la membrane modifiée avant immersion



(b) : Photographie par (1) MO et (2) MEB de la membrane modifiée après immersion dans
 $[m\text{-crésol}] = 1,94 \times 10^{-2} \text{ g / L}$

Figure (III.20) : Vue en MO grossissement 60X, et en MEB grossissement 1000X de la membrane modifiée avant et après immersion dans la solution d'analyte

III.3.2.8 Influence de l'ajout d'une membrane supplémentaire à base de Nafion

Le Nafion est un polymère à chaînes perfluorées présentant des séquences latérales sulfonées. Ce polymère est un des matériaux les plus communément utilisés par les constructeurs pour la fabrication de membrane échangeuse de protons, les pores dans une membrane de Nafion permettent le mouvement des cations mais elle ne conduit pas les anions ou les électrons [71-75]. C'est pour cela que nous avons considéré l'amélioration de la sélectivité de notre capteur par l'ajout de 10 μ L d'une membrane supplémentaire au-dessus de la couche sensible. Les conditions de test sont les mêmes que précédemment, la plage de fréquence varie de 100 kHz à 1 Hz dans un électrolyte support à base de ([KNO₃] = 0,1 M).

La figure (III.21) représente les spectres d'impédances de différentes concentrations de *m*-crésol allant de $1,79 \times 10^{-12}$ g/L jusqu'à $1,95 \times 10^{-4}$ g/L injectées en présence d'une couche de membrane supplémentaire à une polarisation de -250 mV.

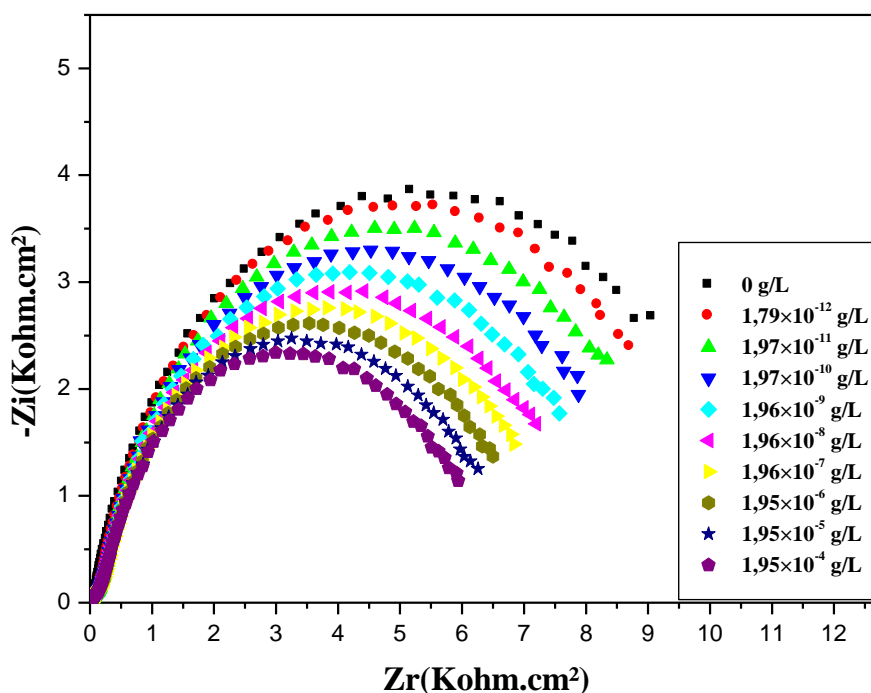


Figure (III.21) : Diagramme de Nyquist en présence de la membrane supplémentaire

D'après cette figure on remarque que les tailles de demi-cercle de Nyquist diminuent avec l'augmentation de la concentration de *m*-crésol. De ce fait, on peut dire que lorsque la concentration du *m*-crésol augmente, la solution devient plus chargée, donc le transfert de charge à l'interface devient plus rapide ce qui implique une diminution de la résistance de transfert de charge (tableau III.9). Cette évolution de résistance doit donc être rattachée à des modifications des interactions entre le *m*-crésol et la couche sensible contenant la β -CD.

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

Les propriétés électriques déduites à partir de la modélisation de ces spectres d'impédance selon le circuit équivalent de la figure (III.10) nous permettant de tracer la courbe de calibration de la membrane additionnelle à différentes concentrations en *m*-crésol et de la comparer avec la courbe de la membrane seule comme nous montre la figure (III.22).

Tableau (III.9) : Paramètres électrochimiques des spectres d'impédances en présence de la membrane additionnelle

[<i>m</i> -crésol] (g/L)	R_S ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-R} ($\Omega.cm^2$)	CPE-T ($\mu F.cm^2$)	$n_{(CPE)}$	χ^2 ($\times 10$)	ΔR_{tc} ($\Omega.cm^2$)
00	35,66	10634	1003	3,09	0,92	0,01	/
$1,79 \times 10^{-12}$	59,43	10125	1511	3,67	0,90	0,01	509
$1,97 \times 10^{-11}$	63,17	9618	1628	3,91	0,88	0,01	1016
$1,97 \times 10^{-10}$	65,16	9053	1536	4,55	0,88	0,01	1581
$1,96 \times 10^{-9}$	65,40	8532	1654	4,87	0,87	0,01	2102
$1,96 \times 10^{-8}$	64,58	8070	1687	5,03	0,87	0,01	2564
$1,96 \times 10^{-7}$	64,76	7629	1752	5,97	0,87	0,01	3005
$1,95 \times 10^{-6}$	64,44	7191	1780	6,36	0,88	0,01	3443
$1,95 \times 10^{-5}$	62,92	6839	1794	6,54	0,88	0,01	3795
$1,95 \times 10^{-4}$	62,22	6473	1809	6,81	0,89	0,01	4161

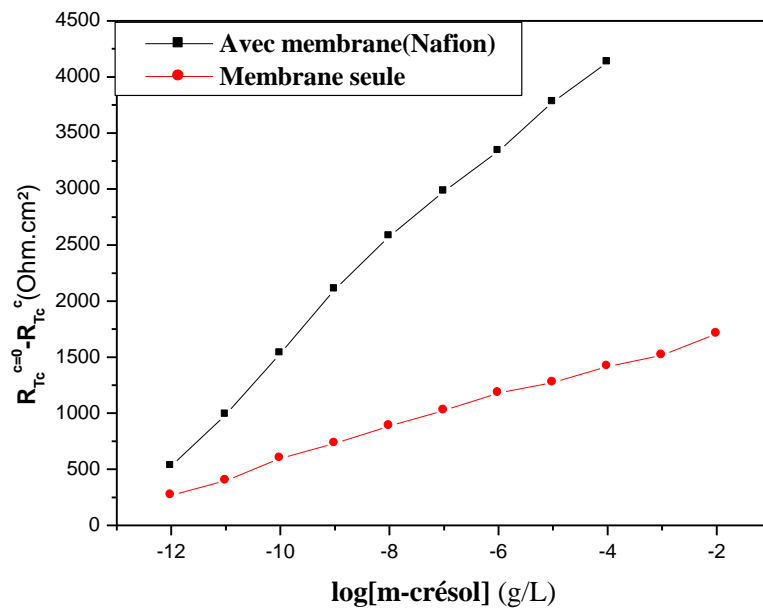


Figure (III.22) : Courbes de calibration de la membrane avant et après ajout de la couche additionnelle (Nafion) en présence de *m*-crésol

Chapitre III: Développement des capteurs électrochimiques à base de β -cyclodextrine pour la détection du *m*-crésol

D'après cette figure on constate que :

- La variation de la résistance de transfert de charge de la membrane additionnelle en fonction du logarithme décimal de la concentration de *m*-crésol est linéaire ; la droite obtenue à un bon coefficient de corrélation de l'ordre de 0,998.
- La membrane additionnelle améliore la sensibilité de capteur élaboré de **140,81** à **453,21** ($\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

CONCLUSION

Dans ce travail, un capteur chimique à base de β -cyclodextrine a été développé. La β -cyclodextrine a été incorporée dans une membrane polymérique à base de PVC. Ce capteur est relativement fiable et simple d'utilisation. Etant de faible coût, ce capteur permettra de suivre en continu les concentrations de *m*-crésol en milieu aqueux. Ce dispositif a une large gamme de détection allant de $1,79 \times 10^{-12}$ à $1,94 \times 10^{-2}$ g/L, une limite de détection de $1,79 \times 10^{-12}$ g/L de *m*-crésol et une sensibilité de 140,81 ($\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Une considérable affinité au *p*-crésol, cations de zinc et de cobalt et une faible interférence avec le bisphénol A, le chlorophénol et le cation de plomb ont été observées. Finalement ce capteur peut être stocké pour une période de 10 jours et il est important de souligner que la sensibilité et la stabilité d'un tel capteur peuvent être améliorées de manière significative par l'ajout d'une membrane additionnelle à base de Nafion sur notre membrane polymérique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Liu, H. Zhang, "Study of VD3- β -Clodextrin Inclusion Complex", *Geoscience and Environment Protection*, 4 (2016) 163 – 167.
- [2] G. Nuzillat, P. Sixou, "Sur l'étude des fortes densités d'états de surface dans les structures MOS à l'aide des variations de la capacité complexe en fonction de la fréquence", *Physique*, 30 (1996) 71 – 81.
- [3] A. B. Boukamp, W. M. den Otter, J. M. H. Bouwmeester, "Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis", *Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 592 – 98.
- [4] P. Zoltowski, "On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour", *Electroanalytical Chemistry*, 443 (1998) 149 – 54.
- [5] J. P. Diard, B. Gorrec, C. Montella, "Cinétique électrochimique", Hermann, Paris, (1997), 392 pages.
- [6] A. K. Agrawal, A. S. Jenekhe, "Electrochemical properties and electronic structures of conjugated polyquinolines and polyanthrazolines", *Chemistry of materials*, 8 (1996) 579 – 589.
- [7] B. H. Kim, J. H. Kim, M. S. Hyun, D. H. Park, "Direct electrode reaction of Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*", *Microbiology and Biotechnology*, 9 (1999) 127 – 131.
- [8] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, "Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 °C", *Inorganica Chimica Acta*, 298 (2000) 97 – 102.
- [9] S.D. Moss, J. Janata, C.C. Johnson, "Potassium ion-sensitive field effect transistor", *Analytical Chemistry*, 47 (1975) 2238 – 2243.
- [10] S. Baali, R. Kherrat, S. Zougar, Z. Djeghaba, F. Benamia, N. Jaffrezic-Renault, H. Naoufel, "Comparative study of responses of two enzymatic biosensors based on lipase from *Candida rugosa* and porcine pancreas for detection of diclofop-Methyl", *Sensor Letters*, 11(2013) 1 – 9.
- [11] S. Zougar, O. Bechiri, S. Baali, R. Kherrat, M. Abbessi, N. Jaffrezic- Renault, and N. Fertikh, "Development of an impedimetric sensor based on heteropolyanions with additional nafion membrane", *Sensor Letters*, 9 (2011) 2287 – 2290.
- [12] N. Meini, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault, "Effect of Nature of Polymeric Matrix on the Impedimetric Detection of Cobalt with a Calix [6] arene Based Membrane/Gold Electrode", *Sensor Letters*, 9 (2011) 2127 – 2129.
- [13] I. Hafaid, A. Gallouz, W. Mohamed Hassen, A. Abdelghani, Z. Sassi, F. Bessueille, N. Jaffrezic-Renault, "Sensitivity improvement of an impedimetric immunosensor using functionalized iron oxide nanoparticles", *Sensors*, 4 (2009) 1 – 13.
- [14] Y. Sahraoui, H. Barhoumi, A. Maaref, N. Jaffrezic-Renault, "A novel capacitive biosensor for urea assay based on modified magnetic nanobeads", *Sensor Letters*, 9 (2011) 1 – 6.
- [15] P. Buhlmann, "Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors", *Chemical Reviews*, 98 (1998) 1593 – 1687.
- [16] E. Bakker, "Hydrophobic membranes as liquid junction-free reference electrodes", *Electroanalysis*, 11 (1999) 788 – 791.

- [17] Y. Mi, "Polymeric Membrane pH electrodes based on electrically charged ionophores", *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 5252 – 5258.
- [18] K. N. Mikhelson, "Improvement of potentiometric selectivity of ion-exchanger based membranes doped with co-exchanger: Origin of the effect", *Sensors and Actuators B*, 48 (1998) 344 – 350.
- [19] S. D. Kolev, G. Argiropoulos, R. W. Cattrall, I. C. Hamilton, R. Paimin, "Mathematical modelling of membrane extraction of gold (III) from hydrochloric acid solutions", *Membrane science*, 137 (1997) 261 – 269.
- [20] J. K. Sears, J. R. Darby, "Technology of Plasticizers", John Wiley & Sons, New York, (1982), 1174 pages.
- [21] A. I. Suvorova, L. Y. Demchik, A. L. Peshekhonova, O. A. Sdobnikova, "Chemical structure of plasticizers, compatibility of components and phase equilibrium in plasticized cellulose diacetate", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 194 (1993) 1315 – 1321.
- [22] E. Bakker, "Carrier-Based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General Characteristics", *Chemical Reviews*, 97 (1997) 3083 – 3132.
- [23] A. R. Mauri-Aucejo, P. Ponce-Català, C. Belenguer-Sapiña, P. Amorós, " Determination of phenolic compounds in air by using cyclodextrin-silica hybrid microporous composite sampler", *Talanta*, 134 (2015) 560 – 567.
- [24] F. Hu, S. Chen, C. Wang, R. Yuan, D. Yuan, C. Wang, "Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite", *Analytica Chimica Acta*, 724 (2012) 40 – 46.
- [25] X. Yu, Y. Chen, L. Chang, L. Zhou, F. Tang, X. Wu, " β -cyclodextrin non-covalently modified ionic liquid-based carbon paste electrode as a novel voltammetric sensor for specific detection of bisphenol A", *Sensors and Actuators B*, 186 (2013) 648 – 656.
- [26] J. A. J. Brunink, J. R. Haak, J. G. Bomer, D. Reinhoudt, "Chemically modified field effect transistors; a sodium ion selective sensor based on calix[4]arene receptor molecules", *Analytica Chimica Acta*, 254 (1991) 75 – 80.
- [27] D. Landolt, "Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux", Presses Polytechniques Romandes, (1993), 552 pages.
- [28] P. Mourya, S. Banerjee, M. M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corrosion Science*, 85 (2014) 352 – 363.
- [29] P. Bergveld, "Thirty years of ISFETOLOGY What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years", *Sensors and Actuators B*, 88 (2003) 1 – 20.
- [30] P. Bergveld, "Isfet, theory and practice", *IEEE Sensor Conference Toronto*, 328 (2003) 1 – 26.
- [31] A. Van den Berg, P. Bergveld, B. N. Reinhoudt, E. J. Sudhölter, "Sensitivity control of ISFETs by chemical surface modification", *Sensors and Actuators*, 8 (1985) 129 – 148.
- [32] J. R. Siqueira, M. H. Abouzar, A. Poghossian, V. Zucolotto, O. N. Oliveira, M. J. Schöning, "Penicillin biosensor based on a capacitive field-effect structure functionalized with a dendrimer/carbon nanotube multilayer", *Biosensors and bioelectronics*, 25 (2009) 497 – 501.

- [33] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, "Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media", *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6386 – 6394.
- [34] N. F. Atta, A. M. Fekry, H. M. Hassaneen, "Corrosion inhibition, hydrogen evolution and antibacterial properties of newly synthesized organic inhibitors on 316L stainless steel alloy in acid medium", *Hydrogen Energy*, 36 (2011) 6462 – 6471.
- [35] M. J. Schöning, A. Poghossian, "Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs)", *Analyst*, 127 (2002) 1137 – 1151.
- [36] A. Poghossian, M. J. Schöning, "Detecting both physical and (bio-)chemical parameters by means of ISFET devices", *Electroanalysis* 16 (2004) 1863 – 1872.
- [37] H. Barhoumi, "Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application (biocapteur) en hémodialyse rénale", Thèse de doctorat, Université de Monastir et École centrale de Lyon, 2006.
- [38] P. Boummerbach, "Evolution des propriétés d'un inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques", Thèse de doctorat, université Lyon, 2005.
- [39] S. D. Moss, J. Janata, C. C. Johnson, "Potassium ion-sensitive field effect transistor", *Analytical Chemistry*, 47 (1975) 2238 – 2243.
- [40] S. Zougar, A. Sbartai, N. Jaffrezic-Rnault, R. Kherrat, "Development of highly selective interdigitated electrode sensor for detection of methylene blue", *Sensor Letters*, 13 (2015) 349 – 356.
- [41] N. Jaffrezic-Renault, S. V. Dzydevich, "Conductometric microbiosensors for environmental monitoring", *Sensors*, 8 (2008) 2569 – 2588.
- [42] I. Hafaid, A. Gallouz, W. Mohamed Hassen, A. Abdelghani, Z. Sassi, F. Bessueille, N. Jaffrezic-Renault, "Sensitivity improvement of an impedimetric immunosensor using functionalized iron oxide nanoparticles", *Sensors*, 2009 (2009) 1 – 12.
- [43] S. zougar, K. Morakchi, A. Zazoua, S. Saad, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault, "Characterization of ammonium ion-sensitive membranes in solution with electrochemical impedance spectroscopy", *Materials science and engineering C*, 28 (2008) 1020 – 1023.
- [44] S. A. Mozaffari, H. S. Amoli, S. Simorgh, R. Rahmadian, "Impedimetric thiourea sensing in copper electrorefining bath based on DC magnetron sputtered nanosilver as highly uniform transducer", *Electrochimica Acta*, 184 (2014) 475 – 482.
- [45] F. Sundfors, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, "Kinetics of electron transfer between Fe (CN)₆^{3-/4-} and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) studied by electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2245 – 2251.
- [46] A. Fikus, U. Rammelt, W. Plieth, "Characterization of semiconductor properties of polybithiophene film electrodes in contact with aqueous electrolytes", *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2025 – 2035.
- [47] M. Fall, A. A. Diagne, M. M. Dieng, F. Deflorian, S. Rossi, P. L. Bonora, C. Della Volpe, J. J. Aaron, "Electrochemical impedance spectroscopy of poly (3-methoxythiophene) thin films in aqueous LiClO₄ solutions", *Synthetic metals*, 155 (2005) 569 – 575.
- [48] M. Fall, J. J. Aaron, M. M. Dieng, S. Aeiyaich, P. C. Lacaze, "Role of surfactants in the electrosynthesis and the electrochemical and spectroscopic characteristics of poly (3-methoxythiophene) films in aqueous micellar media", *Synthetic metals*, 118 (2001) 149 – 155.

- [49] L. Yang, Y. Li, "AFM and impedance spectroscopy characterization of the immobilization of antibodies on indium-tin oxide electrode through self-assembled monolayer of epoxysilane and their capture of *Escherichia coli* O₁₅₇: H₇", *Biosensors and Bioelectronics*, 20 (2005) 1407 – 1416.
- [50] R. del P B Hernandez, I.V. Aoki, B. Tribollet, H.G. de Melo, "Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles", *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2801 – 2814.
- [51] L. Yuan, J. Zhang, P. Zhou, J. Chen, R. Wang, "Electrochemical sensor based on molecularly imprinted membranes at platinum nanoparticles-modified electrode for determination of 17 β -estradiol", *Biosensors and Bioelectronics*, 29 (2011) 29 – 33.
- [52] Q. Xiao, S. Lu, C. Huang, W. Su, S. Huang, "Novel n-doped carbon dots/ β -cyclodextrin nanocomposites for enantioselective recognition of tryptophan enantiomers", *Sensors*, 16 (2016) 1874 – 1889.
- [53] J. R. de Sousa, M. M. V. Parente, I. C. N. Diogenes, and al, "A correlation study between the conformation of the 1,4-dithiane SAM on gold and its performance to assess the heterogeneous electron-transfer reactions", *Electroanalytical Chemistry*, 566 (2004) 443 – 449.
- [54] S. Srivastav, R. Kant, "Anomalous Warburg Impedance: Influence of uncompensated solution resistance", *Physical chemistry C*, 15 (2011) 12232 – 12242.
- [55] Y. Zhou, L. Tang, G. Zeng and al, "Label free detection of lead using impedimetric sensor based on ordered mesoporous carbon–gold nanoparticles and DNAzyme catalytic beacons", *Talanta*, 146 (2016) 641 – 647.
- [56] A. Hauch, A. Georg, "Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells", *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3457 – 3466.
- [57] R. K. Shervedani, S. A. Mozaffari, "Impedimetric sensing of uranyl ion based on phosphate functionalized cysteamine self-assembled monolayers", *Analytica chimica acta*, 562 (2006) 223 – 228.
- [58] A. S. Fouda, H. Ali, R. S. Awad, A. M. Ahmed, "New Benzonitrile Azo Dyes as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions", *Electrochemical Science*, 9 (2014) 1117 – 1131.
- [59] F. Rohrbach, H. Karadeniz, A. Erdem, M. Famulok, G. Mayer, "Label-free impedimetric aptasensor for lysozyme detection based on carbon nanotube-modified screen-printed electrodes", *Analytical biochemistry*, 421 (2012) 454 – 459.
- [60] Z. Lin, X. Li, H. B. Kraatz, "Impedimetric immobilized DNA-based sensor for simultaneous detection of Pb²⁺, Ag⁺, and Hg²⁺", *Analytical chemistry*, 83 (2011) 6896 – 6901.
- [61] J. Li, C. Hou, D. Huo, M. Yang, H. B. Fa, P. Yang, "Development of a colorimetric sensor array for the discrimination of aldehydes", *Sensors and Actuators B*, 196 (2014) 10 – 17.
- [62] A. G. Ayankojo, A. Tretjakov, J. Reut, R. Boroznjak, and al, "Molecularly imprinted polymer integrated with a surface acoustic wave technique for detection of sulfamethizole", *Analytical chemistry*, 88 (2016) 1476 – 1484.
- [63] C. M. Teh, A. R. Mohamed, "Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions", *Alloys and Compounds*, 509 (2011) 1648 – 1660.
- [64] J. Xie, W. Meng, D. Wu, Z. Zhang, H. Kong, "Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds", *Hazardous materials*, 231 (2012) 57 – 63.

- [65] C. A. Martinez-Huitle, S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes", *Chemical Society Reviews*, 35 (2006) 1324 – 1340.
- [66] D. Chatterjee, S. Dasgupta, "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants", *Photochemistry and Photobiology C*, 6 (2005) 186 – 205.
- [67] K. Varmira, M. Saed-Mocheshi, A. R. Jalalvand, "Electrochemical sensing and bio-sensing of bisphenol A and detection of its damage to DNA: A comprehensive review", *Sensing and Bio-Sensing Research*, 15 (2017) 17 – 33.
- [68] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, "Applications of pore-expanded mesoporous silica. 1. Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater", *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 212 – 216.
- [69] L. Monser, N. Adhoum, "Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater", *Separation and purification technology*, 26 (2002) 137 – 146.
- [70] Y. Chen, Q. Zhao, "On the lifetime of wireless sensor networks", *IEEE Communications letters*, 9 (2005) 976 – 978.
- [71] J. Lu, L. T. Drzal, R. M. Worden, I. Lee, "Simple fabrication of a highly sensitive glucose biosensor using enzymes immobilized in exfoliated graphite nanoplatelets Nafion membrane", *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 6240 – 6246.
- [72] A. Vishnyakov, A. V. Neimark, "Molecular simulation study of Nafion membrane solvation in water and methanol", *Physical Chemistry B*, 104 (2000) 4471 – 4478.
- [73] X. Teng, Y. Zhao, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen, "Nafion/organic silica modified TiO₂ composite membrane for vanadium redox flow battery via in situ sol-gel reactions", *Membrane Science*, 341 (2009) 149 – 154.
- [74] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *Hydrogen energy*, 35 (2010) 9349 – 9384.
- [75] R. K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, "Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes", *Nature materials*, 7 (2008) 75 – 83.

Chapitre IV

CAPTEUR AMPEROMETRIQUE A BASE D'HPA POUR LA DETECTION DU *m*-CRESOL

INTRODUCTION

Nombreux composés organiques tels que les dérivés phénoliques, contenus dans les eaux souterraines sont toxiques pour l'environnement.

Comme dans beaucoup de domaines, la sécurité dépend du développement de méthodes analytiques très sensibles et fiables pour pouvoir détecter ces dérivés phénoliques. C'est pourquoi il est important de développer des méthodes simples afin de les diagnostiquer rapidement dans notre environnement. Dans ce contexte, la technique électrochimique de la voltammétrie cyclique offre une alternative intéressante puisqu'elle permet d'atteindre de grande sensibilité et une bonne sélectivité, elle est peu coûteuse et facilement adaptable pour la création de dispositifs portables [1-3].

En revanche, les HPAs qui donnent généralement lieu à des processus électrochimiques réversibles et irréversibles peuvent donc faire l'objet d'une telle application. La détection électrochimique est affectée par plusieurs paramètres relatifs à la composition de l'électrolyte et en particulier à la nature d'analyte [4,5]. Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'étudier les performances des capteurs ampérométriques à base d'HPAs.

Un nouveau film composite contenant l'HPA ($H_7P_2Mo_{17}V_1O_{62}$) et des nanoparticules bimétalliques Au-Ag a été fabriqué sur des lames de quartz, des tranches de silicium et des électrodes ITO par Zhang et al [6] et caractérisé par la technique de la voltammétrie cyclique, ce capteur a montré une excellente activité électrocatalytique vers l'oxydation de la L-cystéine avec une large gamme de linéarité de $2,5 \times 10^{-8}$ à $7,6 \times 10^{-6}$ M, une faible limite de détection $2,76 \times 10^{-8}$ M, une sensibilité élevée de $1,79 \mu A/\mu M$ ainsi qu'une interférence négligeable. Un autre capteur d'hydrazine à base de nanocomposite de polyaniline tungstophosphate décoré de nanoparticules d'argent pour l'assainissement environnemental a été fabriqué par Rahman et al [7].

Ce travail porte sur l'utilisation des hétéropolyanions de type Dawson comme nouveaux récepteurs pour la caractérisation et l'étude du comportement d'une fine couche de membrane polymérique destinée à la détection de *m*-crésol en milieu aqueux, en utilisant la voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel qui est une méthode électrochimique classique, permet d'étudier les phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte, donc de caractériser les réactions de transfert de charge à l'état transitoire, sans agitation de la solution.

Alors, des mesures de la voltammétrie cyclique ont été effectuées pour deux formes de récepteur: l'HPAs forme sel ($K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$), ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$), et l'HPA forme acide ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$), en utilisant la même électrode de platine.

L'étude envisagée s'organise en deux parties complémentaires :

- En premier temps, les conditions de mesure de la voltammétrie cyclique sont déterminées.
- Ensuite, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus à partir de l'étude de :
 - L'effet de la vitesse de balayage.
 - L'effet des HPAs sur la détection du *m*-crésol.
 - Les performances de capteur élaboré.
 - La caractérisation physique avec le MEB.

IV.1 Conditions de mesure de la voltammétrie cyclique

Une membrane polymère plastifiée (MPP) est un système constitué essentiellement d'un récepteur (ionophore) piégé dans une matrice polymère plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié, ces membranes sont appliquées à la complexation d'ions métalliques et des molécules organiques ^[8].

Afin d'assurer le bon fonctionnement de notre capteur, la membrane doit avoir des caractéristiques spécifiques en vue de leur intégration comme moyen d'analyse, en particulier une bonne stabilité, solidité, porosité, et sélectivité. Pour cela, on a suivi le protocole d'origine d'élaboration des membranes MPP, décrit par Sugiura et al ^[9], qui est le suivant : Des membranes à base de Polychlorure de vinyle (PVC) sont constituées d'un mélange standard de PVC/Plastifiant Dioctylphtalate (DOP) dans les proportions 33/67 (% massique) avec différents pourcentages de molécule de reconnaissance (HPA), les tous sont solubilisés dans un solvant organique Tétrahydrofurane (THF).

La procédure expérimentale suivie pour le nettoyage de l'électrode de travail sur la quelle qu'on va déposer notre membrane, est décrite en détaille au paragraphe III.2 du chapitre III. Le dépôt de 10 μ L de la membrane sur la surface de l'électrode préalablement nettoyée a été réalisé par la méthode dite drop-coating. Le séchage est réalisé à l'aide d'un compresseur d'air.

Les membranes ainsi préparées ont été caractérisées par des mesures de la voltammétrie cyclique dans une cellule électrochimique en verre à trois électrodes et de

volume de 40 mL, ces électrodes sont plongées dans un tampon phosphate salin PBS (pH=7,40 ; 10 mM) contenant 5 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en suivant les conditions de mesure d'un capteur électrochimique élaboré par Zhang et al ^[10]. La cellule est reliée à un potentiostat-galvanostat qui va imposer à notre système une perturbation sous forme de tension, la réponse de notre système sera traduite par un logiciel SP 300 EC-Lab en données numériques et des graphes exploitables à travers un micro-ordinateur.

Toutes les mesures de la voltammétrie cyclique ont été réalisées à température ambiante et l'interprétation des voltammogrammes est faite sur la base de la littérature.

IV.2 Résultats et discussion

La voltammétrie cyclique C(V) est basée sur la mesure de courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} . Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme ou voltampérogramme. Elle est classée parmi les méthodes électrochimiques les plus utilisées pour étudier les propriétés redox, les structures d'interface, et de composé chimique à l'interface de l'électrode.

A cause de sa simplicité, la voltammétrie cyclique reste une méthode d'analyse très utilisée pour la caractérisation des électrodes modifiées. On peut étudier par cette technique, la cinétique d'une réaction électrochimique et le comportement des espèces électro-actives présentés à la surface d'électrode.

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

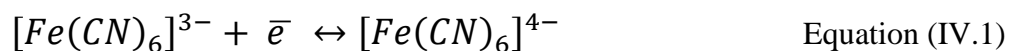
- ❖ Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- ❖ Si $\log(|I_p|) = f(\log v)$ est une droite avec une pente égale à 1, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption ^[11].

Nous abordons dans les paragraphes suivants, l'étude électrochimique réalisée sur les électrodes élaborées à base des hétéropolyanions selon la démarche opératoire adoptée et exposée précédemment.

IV.2.1 Influence de la vitesse de balayage

Il est nécessaire d'entamer cette étude par la confirmation de la stabilisation de la réponse pour cela on a appliqué 15 voltammogrammes à l'électrode de platine modifiée avec 10 μL d'une membrane polymérique à base d'HPA ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}, 18\text{H}_2\text{O}$ avec une masse de 4 mg) dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ enregistrés dans l'intervalle de potentiel de (-400 à 700 mV/ ECS) à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s.

Après un balayage successif (une quinzaine de cycles) la réponse se stabilise c'est-à-dire les cycles sont superposés, donc le ferri/ferrocyanure construit un système stable avec un pic d'oxydation à 266 mV/ ECS, et un pic de réduction observé à 112 mV/ ECS (Figure IV.1). L'équation de cette réaction d'oxydoréduction entre les ions du couple redox s'écrit [12]:



La valeur de la différence de potentiel entre le potentiel de pic anodique et cathodique ($\Delta E_p = 154 \text{ mV}$), a souligné la nature quasi-réversible du processus électrochimique global [13,14].

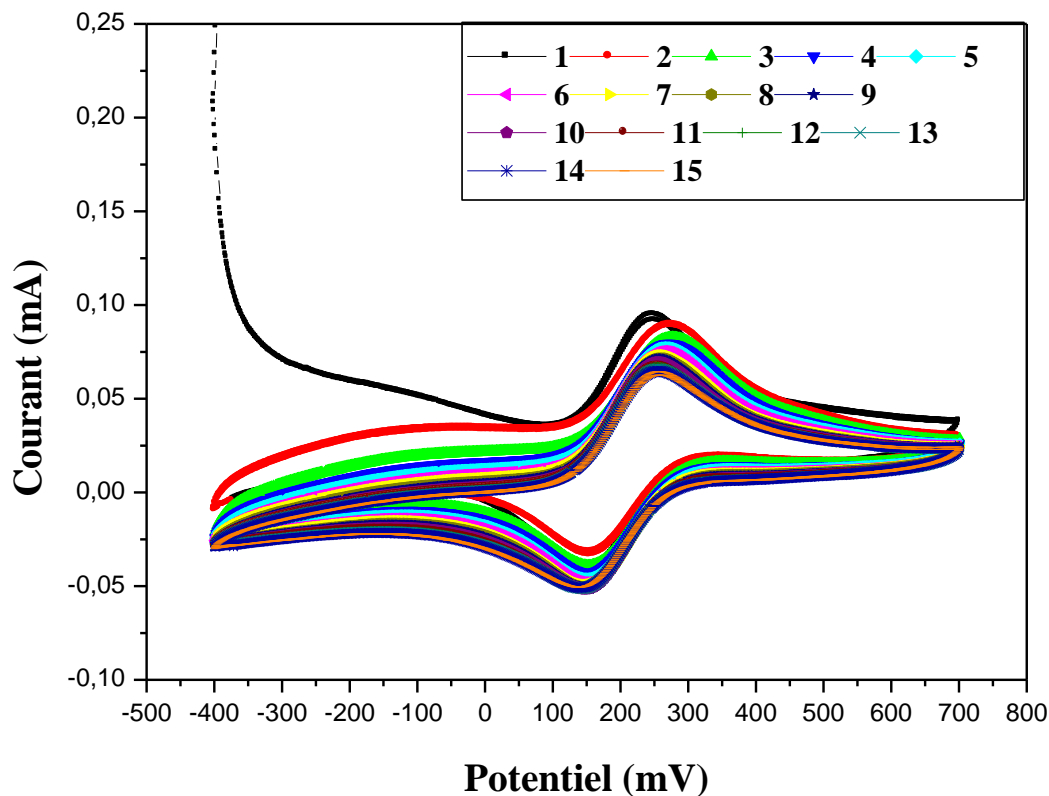


Figure (IV.1): Stabilisation de la réponse de l'électrode modifiée dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistrée entre (-400 et 700 mV/ ECS) à $V = 100 \text{ mV/s}$

Après cela, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage variant de 5 à 300 mV/s. Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur la figure (IV. 2). On note une évolution de la position des pics d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage. Lorsque la vitesse augmente, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus électronégatives, ce qui montre un comportement typique des réactions électrochimiques quasi-réversibles.

L'augmentation des pics correspond aussi à des densités de courant plus élevées. Autrement dit, l'augmentation de la vitesse de balayage accélère le processus de charge et de décharge à travers la matrice du polymère ^[15].

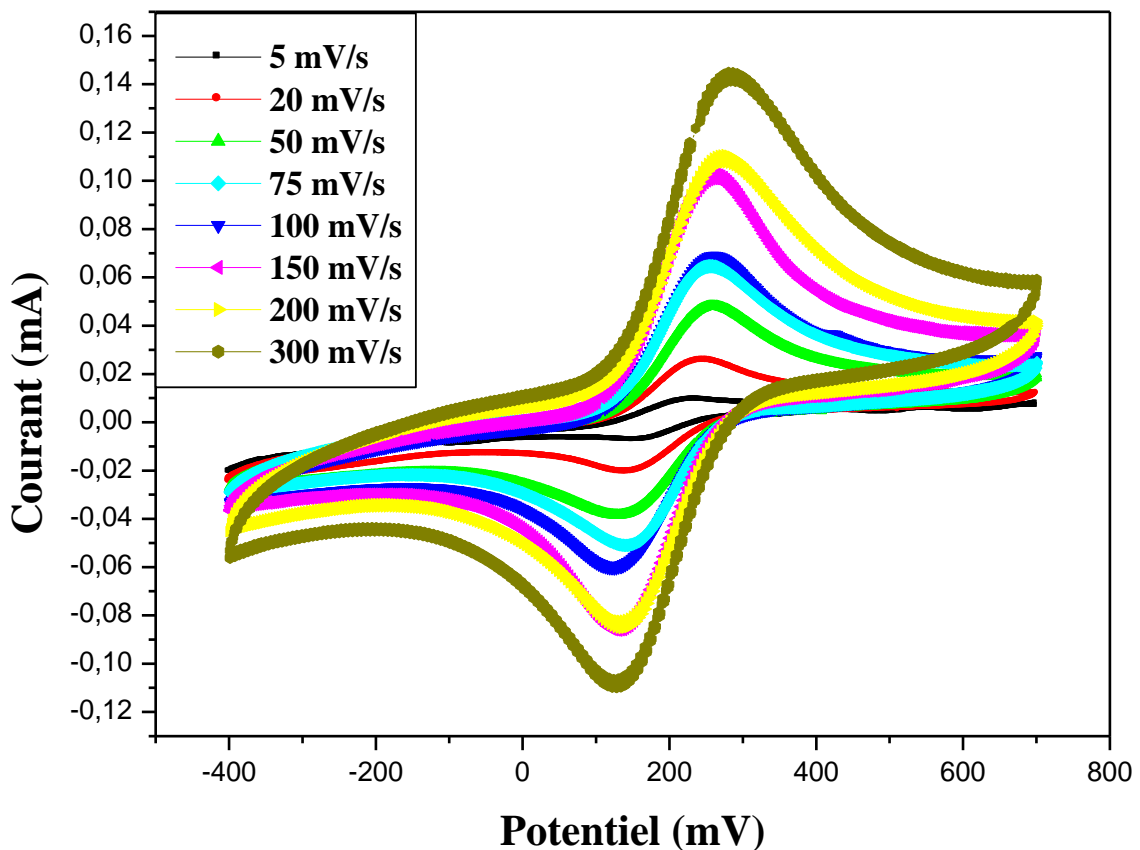


Figure (IV.2) : Les voltammogrammes de l'électrode modifiée à V= 5, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300 mV/s dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistrés entre (-400 et 700 mV/ ECS)

L'analyse des pics anodiques et cathodiques de voltammogramme cyclique de la figure (IV.2) par le logiciel EC-Lab, permet de déterminer les paramètres électrochimiques de l'électrode modifiée à différentes vitesses de balayage, et qui sont résumés dans le tableau (IV.1) :

Tableau (IV.1) : Paramètres électriques de l'électrode modifiée à différentes vitesses de balayage

Vitesse (mV/s)	log ν (mV/s)	$\nu^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	E _a (mV)	E _c (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}
5	0,69	02,23	233,23	153,26	140,80	79,94	09,13	-07,63	1,19
20	1,30	04,47	246,55	136,67	18,90	109,83	25,63	-20,77	1,23
50	1,69	07,07	253,05	123,35	189,10	129,65	48,60	-38,39	1,26
75	1,87	08,66	253,38	139,94	209,30	113,36	64,97	-51,05	1,27
100	2,00	10,00	256,52	120,09	190,70	136,41	69,44	-60,25	1,15
150	2,17	12,24	260,18	126,89	169,80	133,21	100,11	-83,96	1,19
200	2,30	14,14	269,93	133,41	189,70	136,49	108,81	-84,99	1,28
300	2,47	17,32	279,60	123,63	201,60	155,97	142,43	-108,90	1,30

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au niveau de l'électrode modifiée, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, ainsi que la variation de logarithme de l'intensité du courant cathodique en fonction de logarithme de la vitesse de balayage. Les résultats obtenus sont enregistrés sur les figures (IV.3) et (IV.4).

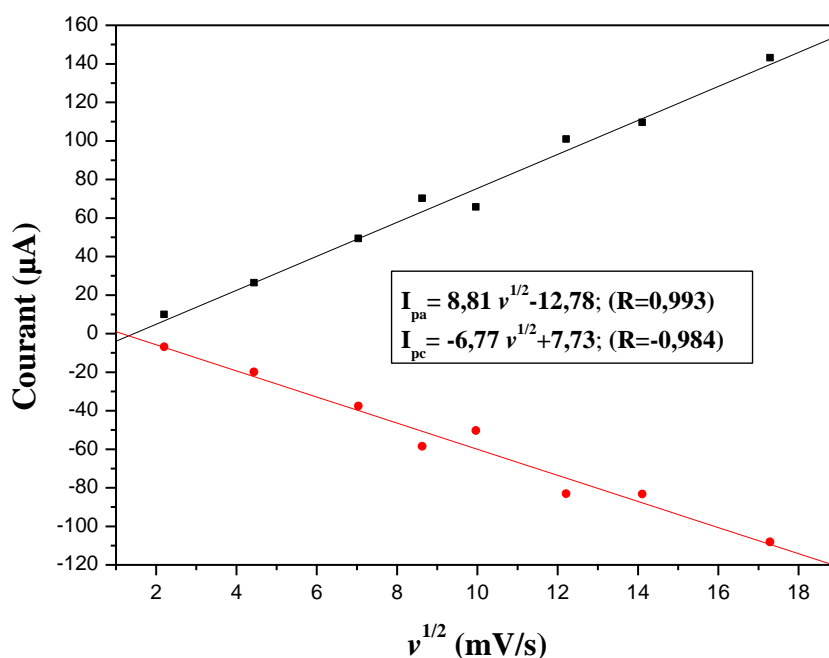


Figure (IV.3) : Représentation graphique de la fonction: $I_p = f(\nu^{1/2})$

L'intensité du premier pic d'oxydation et celle du pic de réduction sont bien proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément à un système dont

la cinétique est sous contrôle de la diffusion. Ainsi, les formes oxydées et réduites de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dans la solution ne sont pas adsorbés sur la surface de l'électrode de platine modifiée [16]. L'équation de régression linéaire est la suivante:

$$I_{pc} = -6,77 v^{1/2} + 7,73; \quad R=0,984 \quad \text{Equation (IV.2)}$$

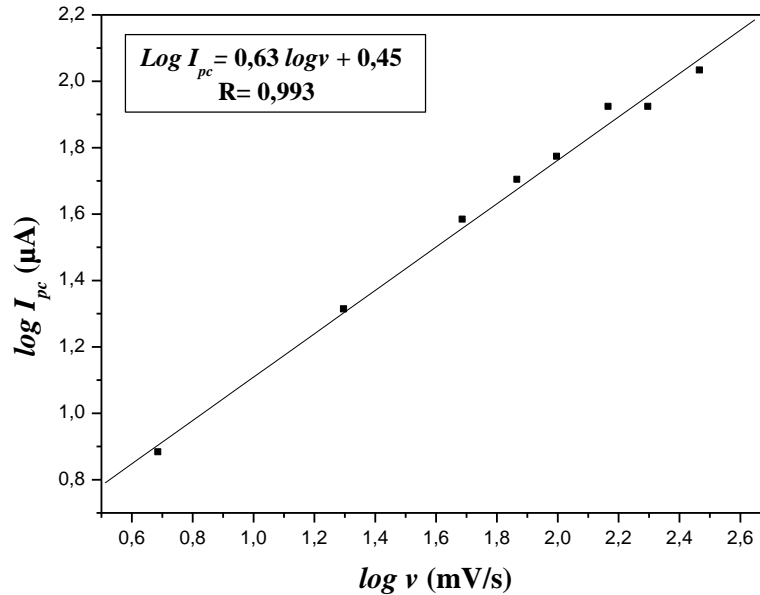


Figure (IV.4) : Représentation graphique des fonctions: $\log|I_p|=f(\log v)$

La valeur de la pente égale à 0,63 $\mu\text{A}\times\text{s}/\text{mV}$ déduite de la représentation graphique $\log |I_{pc}|=f(\log v)$ (Figure IV.4), comprise dans l'intervalle 0,5 - 0,66 ce qui confirme que le processus à l'électrode est contrôlé par diffusion de manière idéale [17].

$$\log|I_{pc}| = 0,63 \log v + 0,45; \quad R=0,993 \quad \text{Equation (IV.3)}$$

A partir des résultats du tableau (IV.1) on remarque que les valeurs de la différence de potentiel sont comprises entre 59 et 200 mV, ce qui indique un processus de transfert de charge d'un système quasi-réversible sous contrôle de diffusion.

Donc, on peut déterminer les valeurs de coefficient de transfert de charge (α_c) à partir de l'équation de Bard et Faulkner [18,19].

$$|E_{pc} - E_{p/2}| = 47,7/\alpha_c n \quad \text{Equation (IV.4)}$$

$|E_{pc} - E_{p/2}|$ est déterminée à partir de l'analyse des pics cathodiques de différentes vitesses de balayage avec le logiciel EC-Lab, et n_α le nombre d'électrons échangé est égal à 1.

Chapitre IV: Capteur ampérométrique à base d'HPA pour la détection du *m*-crésol

On peut déterminer aussi, le coefficient de diffusion (D), celui-ci est calculé selon l'équation de Randles-Sevcik, qui est donné ci-dessous ^[20,21] :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) K n^{3/2} \nu^{1/2} A D^{1/2} C \quad \text{Equation (IV.5)}$$

$$K_{red} = k_0 \exp[-\alpha nF(E - E^{0'})/(RT)] \quad \text{Equation (IV.6)}$$

$$\Lambda = k_0 / (0,035 \nu^{1/2}) \quad \text{Equation (IV.7)}$$

Λ est un paramètre adimensionnel déterminé en fonction de ΔE_p à partir du tableau établi par Nicholson ^[22].

Le tableau (IV.2) illustre les valeurs de coefficient de transfert de charge ainsi que le coefficient de diffusion de 5 mM de ferri/ferrocyanure dans un tampon phosphate (pH=7,4) à différentes vitesses de balayage.

Il est à noter aussi, que le rapport de $|I_{pa}/I_{pc}|$ le plus proche à 1 est celui de la vitesse de 100 mV/s, c'est à cette vitesse qu'on va continuer notre étude.

Tableau (IV.2) : Valeurs de α , Λ , K_0 , K et D des pics cathodiques à différentes vitesses de balayage pour $C_{ox}=5 \times 10^{-6}$ mol/cm³ et $A= 0,5$ cm²

$\nu^{1/2}$ (V/s) ^{1/2}	$ E_{pc} - E_{p/2} $ (mV)	α	Λ	K_0	$E^{0'}$ (mV)	$ E_{pc} - E^{0'} $ (mV)	K_{red}	"D" (m ² /s)
0,07	55,98	0,85	1,26	3×10^{-3}	193,24	39,98	2×10^{-3}	$0,65 \times 10^{-6}$
0,14	68,09	0,70	0,44	2×10^{-3}	191,61	54,94	10^{-3}	$04,86 \times 10^{-6}$
0,22	70,18	0,67	0,29	2×10^{-3}	188,20	64,85	10^{-3}	$06,73 \times 10^{-6}$
0,27	73,97	0,64	0,36	3×10^{-3}	196,66	56,72	10^{-3}	$07,85 \times 10^{-6}$
0,32	75,41	0,63	0,25	3×10^{-3}	188,30	68,21	10^{-3}	$07,84 \times 10^{-6}$
0,38	77,32	0,61	0,31	4×10^{-3}	193,53	66,64	10^{-3}	$10,70 \times 10^{-6}$
0,44	78,10	0,61	0,25	4×10^{-3}	201,67	68,26	10^{-3}	$08,24 \times 10^{-6}$
0,55	79,91	0,59	0,19	4×10^{-3}	201,61	77,98	10^{-3}	$08,66 \times 10^{-6}$

On remarque que le coefficient de diffusion des formes réduites de couple redox en solution augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage, comme nous montre la figure (IV.5). Ce qui confirme que notre système est quasi-réversible contrôlé par la diffusion.

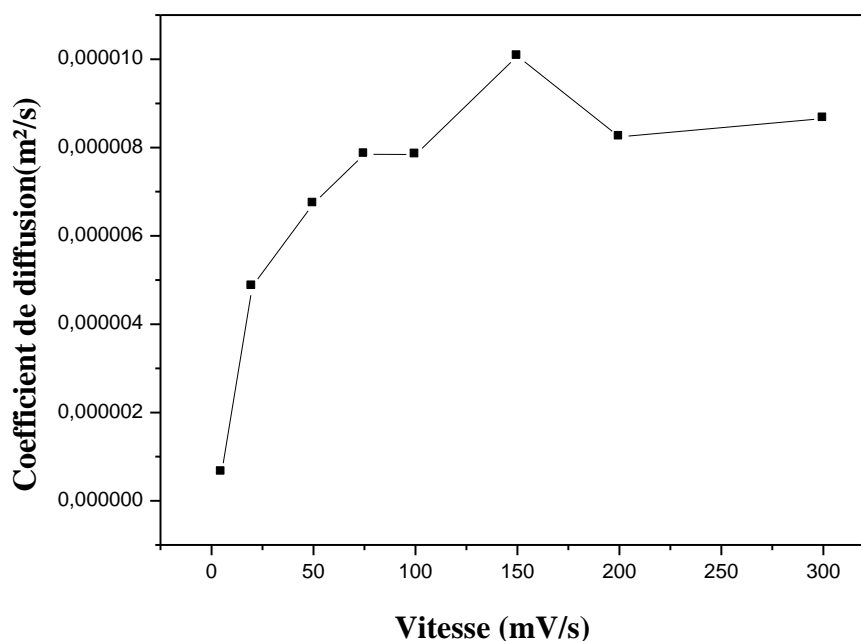


Figure (IV.5) : Variation de coefficient de diffusion en fonction de la vitesse de balayage

IV.2.2 Effet des HPAs sur la détection du *m*-crésol

Dans le premier chapitre, nous avons présenté la définition d'un capteur, celui-ci est constitué de deux composants: le transducteur et le récepteur. On peut dire que le capteur devient sensible si un récepteur est fixé sur sa surface autrement dit le capteur est fonctionnalisé. Pour étudier le fonctionnement du capteur, le choix de récepteur joue un rôle crucial dans la détermination de ses performances analytiques [23]. Pour cela, on a suivi les interactions récepteur-polluant (hétéropolyanion-crésol) par la technique de la voltammétrie cyclique pour les deux types d'hétéropolyanions : forme sel ($K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$), ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$) et forme acide ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$), dans le but de choisir l'hétéropolyanion le plus sensible pour la détection du *m*-crésol.

IV.2.2.1 L'hétéropolyanion ($K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$)

En solution, les HPAs sont des espèces capables d'échanger des électrons par plusieurs mécanismes réactionnels. Les propriétés redox sont en fonction du milieu, de la nature de polluant, de l'hétéroatome et du contre cation [24]. Dans notre étude, des membranes polymériques plastifiées à base d'HPA ont été utilisées également pour activer le processus de complexation du *m*-crésol dans une solution de PBS.

Avant d'entamer cette étude il est nécessaire d'étudier le comportement électrochimique de la surface d'une électrode en platine nue, et modifiée avec la membrane en présence de couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dans la solution de PBS. D'où :

- La membrane modifiée est constituée de 4 mg de $(\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}, 18\text{H}_2\text{O})$ prise pour ionophore spécifique diluée dans 0,7 ml de solvant (THF) ajouté à 33 mg de PVC (polymère) et 67 mg de DOP (plastifiant).
- La membrane de référence est dépourvue d'ionophore, elle est composée uniquement de polymère et de plastifiant diluée dans le solvant (THF).

❖ Caractérisation de l'électrode de travail par voltammétrie cyclique

Nous avons procédé à des mesures de la voltammétrie cyclique pour l'électrode de platine nue, l'électrode de référence et l'électrode modifiée recouverte de notre membrane. Les mesures ont été effectués dans un tampon phosphate salin PBS (pH=7,4 ; 10 mM), en présence de couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. La figure (IV.6) présente le voltammogramme de l'électrode de platine nue successivement avec l'électrode de référence et l'électrode modifiée avec l'ionophore.

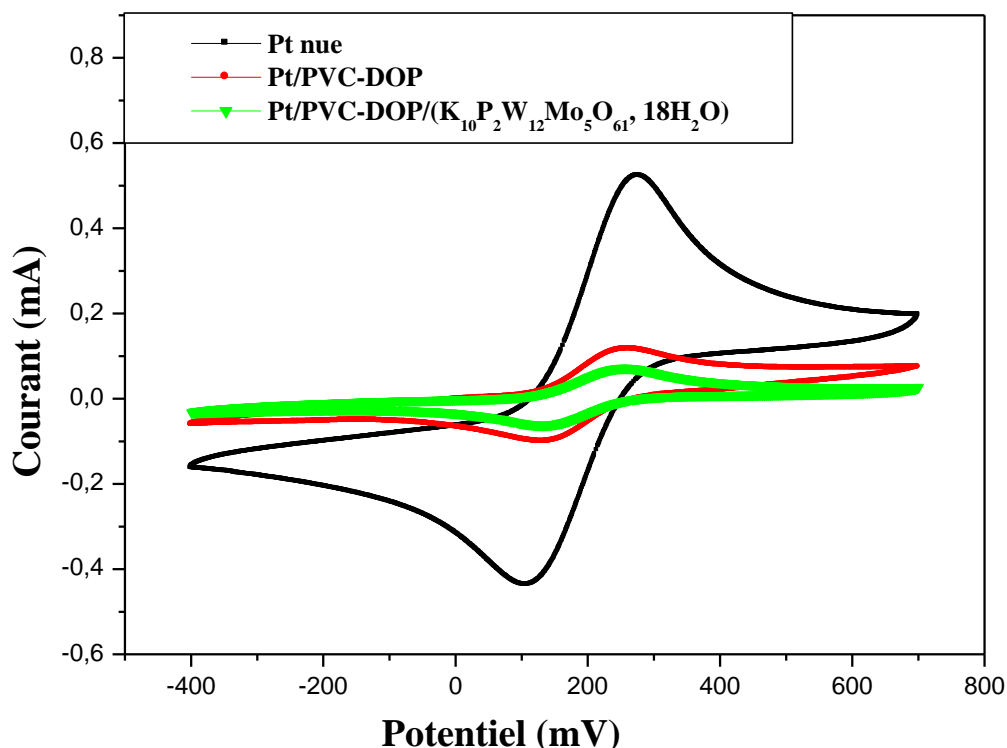


Figure (IV.6) : Voltammogrammes des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de platine. Mesures effectuées dans 5 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dans le PBS (pH=7,4 ; 10 mM), entre (-400 et 700 mV) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s

D'après la figure (IV.6), nous constatons que la réponse de l'électrode de travail nue est complètement différente que celle de l'électrode modifiée. La formation de la couche polymérique sur la surface de platine a engendré une diminution du courant des pics et un remarquable décalage dans les potentiels des deux pics anodique et cathodique. La voltammétrie cyclique montre la formation de la couche polymérique sur la surface de platine, cette couche est appelée couche semi-bloquante. En outre, la couche de la membrane polymérique contenant l'HPA ($K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$) diminue de plus le courant des pics, signifiant que cette couche est totalement bloquante.

Alors, on peut dire que la technique de la voltammétrie cyclique en présence d'une espèce électro-active comme le ferri/ferrocyanure, permet d'examiner les changements du comportement de l'électrode à l'interface métal/électrolyte et d'évaluer la cinétique électronique de l'interface de cette électrode.

Les propriétés électrochimiques de chaque couche constituant la membrane ont été déterminées à partir de l'analyse des pics par le logiciel EC-Lab, tableau (IV.3). Notons que, chaque couche est caractérisée par ses propriétés de transfert électronique en présence du couple redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.

Tableau (IV.3) : Les propriétés électrochimiques de l'électrode nue, référence et modifiée

Electrode	E_a (mV)	E_c (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
Nue	279,02	103,36	519,70	-437,59
Référence	261,07	130,83	115,62	-101,67
Modifiée	255,57	128,46	71,67	-61,71

❖ Effet de la concentration de *m*-crésol sur la réponse de capteur

Avant d'étudier l'effet de la concentration de *m*-crésol il est nécessaire d'étudier la stabilité de notre capteur élaboré afin d'avoir le même signal (même réponse). Pour cela, nous avons composé 5 cycles à une vitesse de balayage de 100 mV/s et une gamme de potentiel allant de (-400 mV à 700 mV). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (IV.7).

La remarque qu'on peut dégager de ces spectres est que la réponse de notre capteur est très stable parce que le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (-400 mV à 700 mV) donne toujours le même voltammogramme, c'est-à-dire ils sont superposés.

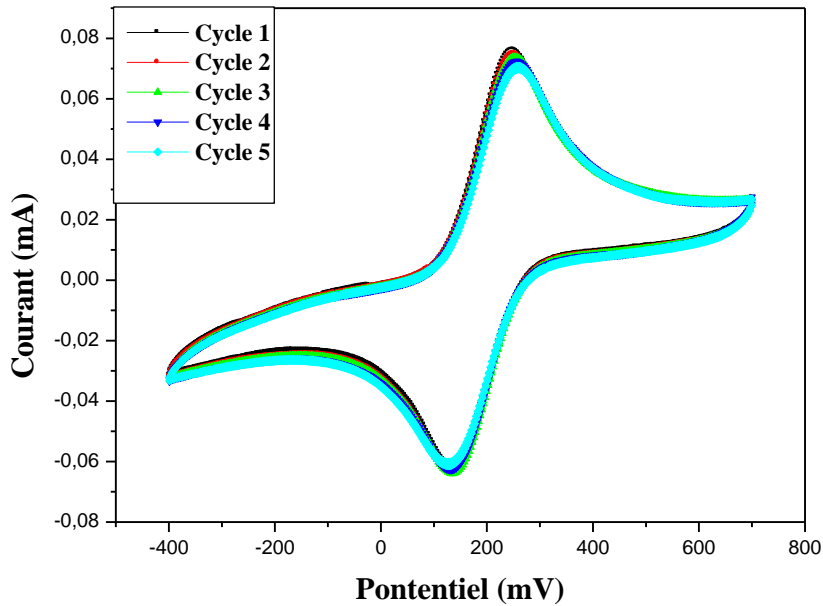


Figure (IV.7) : Stabilisation de la réponse de notre capteur dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistrée entre (-400 et 700 mV/ ECS) à $V = 100$ mV/s

Après la stabilisation, l'effet de l'injection de *m*-crésol sur la réponse de l'électrode modifiée avec $(K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O)$ a été évalué à différentes concentrations en analyte allant de $1,79 \times 10^{-12}$ à 1,94 g/L ajoutées dans la cellule électrochimique contenant 40 ml de PBS et en présence de couple redox $[Fe(CN)_6]^{3- / 4-}$. L'ensemble des résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.8) et récapitulés dans le tableau (IV.4) :

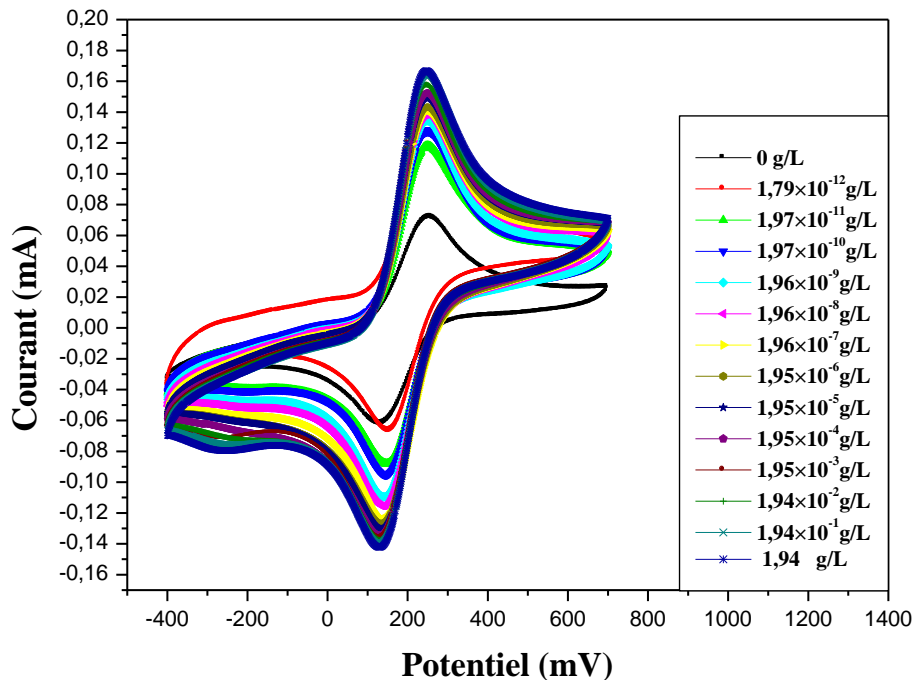


Figure (IV.8) : Effet de l'injection de différentes concentrations du *m*-crésol sur la réponse d'une électrode de platine modifiée avec l'HPA $(K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O)$. Mesures effectuées dans le PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV), vitesse de balayage égale à 100 mV/s

Tableau (IV.4) : Les paramètres électriques pour l'HPA ($K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$)

[<i>m</i> -crésol] (g/L)	E_a (mV)	E_c (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
00	255,57	128,46	71,67	-61,71
$1,79 \times 10^{-12}$	251,01	152,03	127,80	-66,22
$1,97 \times 10^{-11}$	251,01	144,96	117,00	-89,18
$1,97 \times 10^{-10}$	247,47	144,96	127,80	-95,93
$1,96 \times 10^{-9}$	251,01	139,25	134,55	-110,48
$1,96 \times 10^{-8}$	247,47	135,72	138,61	-114,53
$1,96 \times 10^{-7}$	251,01	132,18	139,96	-123,98
$1,95 \times 10^{-6}$	247,47	132,18	142,66	-126,68
$1,95 \times 10^{-5}$	247,47	133,82	149,41	-130,63
$1,95 \times 10^{-4}$	247,47	130,28	153,46	-133,33
$1,95 \times 10^{-3}$	247,47	130,28	161,56	-134,68
$1,94 \times 10^{-2}$	247,47	130,28	158,86	-137,38
$1,94 \times 10^{-1}$	247,47	126,75	164,26	-138,73
1,94	247,47	126,75	166,96	-142,78

D'après la figure (IV.8), l'injection du *m*-crésol dans la cellule électrochimique a créé un changement des voltammogrammes de l'électrode fonctionnalisée par la membrane polymérique.

En effet, un déplacement des sommets des pics du courant de réduction a été observé dans les voltammogrammes. L'augmentation linéaire de la valeur de l'intensité du pic cathodique avec l'augmentation de la concentration en *m*-crésol dans le tampon PBS, confirmant que ce HPA peut être attribué à la complexation du *m*-crésol. En plus le tableau (IV.5) montre une variation dans les courants de pic de réduction. Cette variation est calculée d'après l'équation suivante :

$$\Delta I_{pc} = I_{pc}^{c=0} - I_{pc}^c \quad \text{Equation (IV.8)}$$

Où, $I_{pc}^{c=0}$ et I_{pc}^c représentent le courant du pic de réduction avant et après l'injection du *m*-crésol, respectivement. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.5) : Evaluation de ΔI_{pc} en fonction de $\log [m\text{-crésol}]$

$\log[C]$ (g/L)	-11,74	-10,70	-09,70	-08,70	-07,70	-06,70	-05,70
ΔI_{pc} (μA)	4,51	27,47	34,22	48,77	52,82	62,27	64,97
$\log[C]$ (g/L)	-04,70	-03,70	-02,70	-01,70	-00,70	00,28	/
ΔI_{pc} (μA)	68,92	71,62	72,97	75,67	77,02	81,07	

Pour tester la fiabilité du capteur élaboré, il a été jugé utile de tracer ce qu'on appelle la courbe de calibration (ou courbe d'étalonnage), figure (IV.9).

A partir de cette courbe on peut déduire les performances de notre capteur, qui sont :

- ❖ Le coefficient de corrélation qui est de l'ordre de **0,978**.
- ❖ La sensibilité qui égale à **8,88 ($\mu\text{A/g} \cdot \text{L}^{-1}$)**.
- ❖ La gamme de linéarité qui est de **$1,97 \times 10^{-10}$ à $1,95 \times 10^{-5}$ g/L**.

Ces résultats indiquent que le capteur élaboré est moyennement sensible au *m*-crésol.

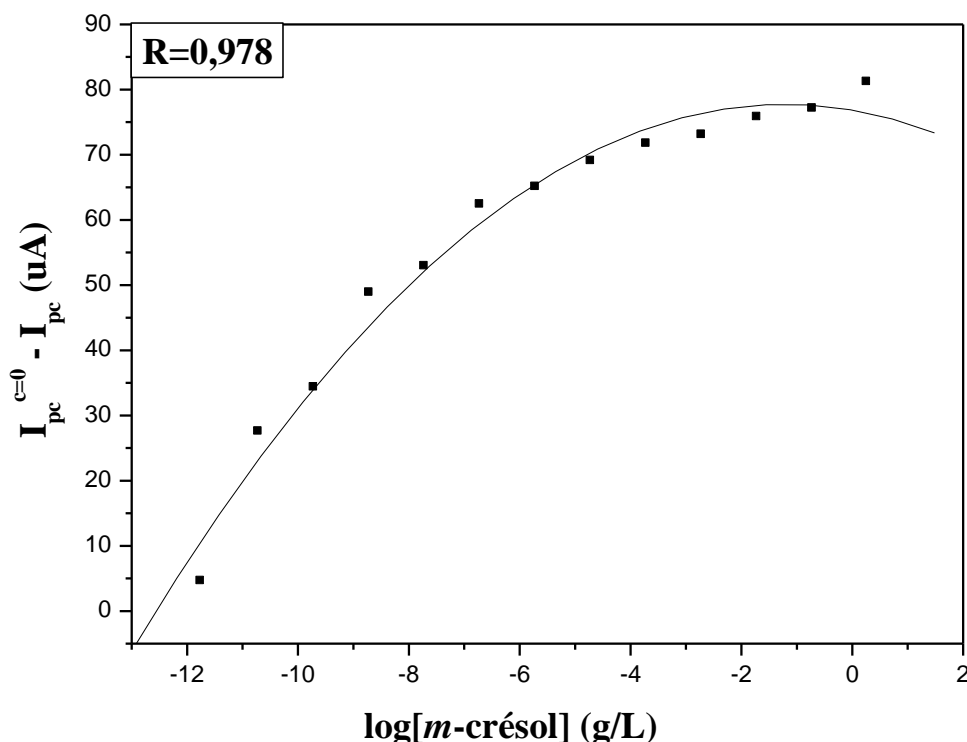


Figure (IV.9) : Variation du courant suite à l'injection de différentes concentrations du *m*-crésol dans PBS (pH = 7,4 ; 10 mM). Vitesse de balayage égale à 100 mV/s

IV.2.2.2 L'hétéropolyanion ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}, 16\text{H}_2\text{O}$)

Pour étudier l'effet de l'HPA ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}, 16\text{H}_2\text{O}$) forme sel sur la détection du *m*-crésol on a suivi les mêmes étapes décrites précédemment pour le capteur à base de l'HPA ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}, 18\text{H}_2\text{O}$).

La même électrode a été nettoyée avec la solution d'acétone pendant 10 minutes, suivies d'un rinçage à l'eau distillée, puis un nettoyage avec la solution de piranha pendant 2 minutes, suivi d'un rinçage de nouveau à l'eau distillée et séchage à l'air libre. Ensuite la surface de l'électrode de platine propre a été activée par plusieurs balayages successifs dans une solution de NaOH (0,5 M).

❖ Caractérisation de l'électrode nue et modifiée

Après le nettoyage, l'électrode de platine nue, modifiée avec la couche polymérique (électrode de référence) et modifiée avec la membrane polymérique contenant l'ionophore : 33 mg PVC, 67 mg DOP et 4 mg d'HPA ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$), ont été caractérisées avec la voltammétrie cyclique dans une solution de PBS (pH=7,4 ; 10 mM) en présence de couple redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ à une concentration de 5 mM.

Les mesures ont été effectuées dans un intervalle de potentiel de (-400 à 700 mV) et une vitesse de balayage de 100 mV/s, et les voltammogrammes obtenus sont représentés sur la figure (IV.10).

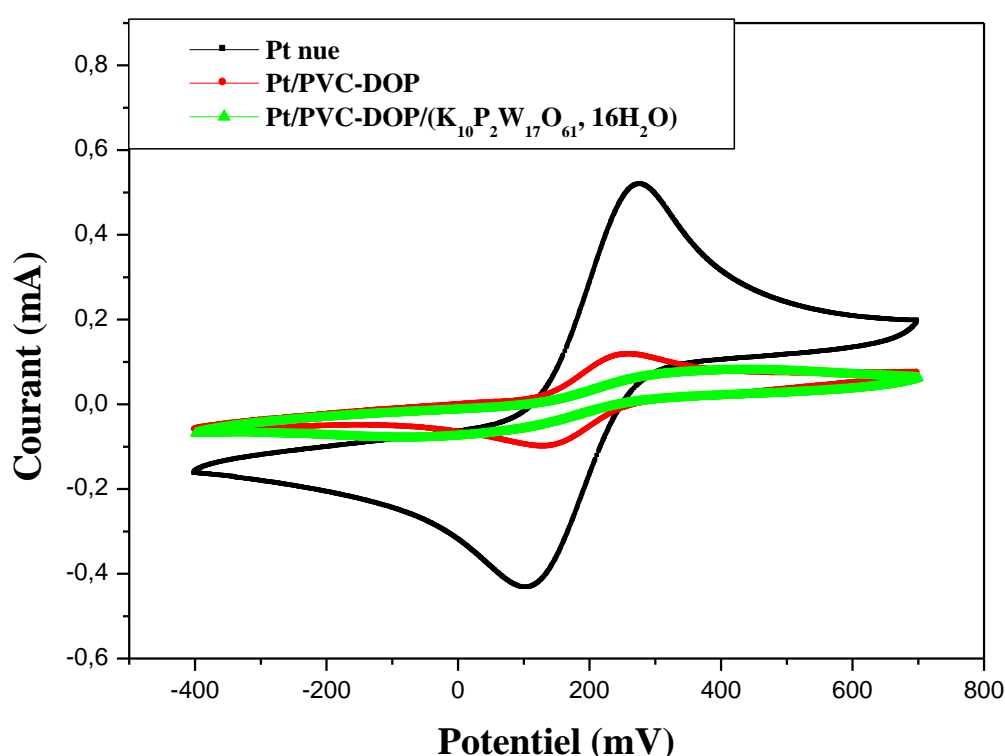


Figure (IV.10) : Voltammogrammes des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de platine. Mesures effectuées dans 5mM de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ dans le PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV), avec une vitesse de balayage de 100 mV/s

On remarque que l'intensité du courant des pics anodiques et cathodiques est diminuée en continu après la fonctionnalisation de la surface de l'électrode avec le dépôt de la couche polymérique, et ensuite le dépôt de la membrane à base de l'ionophore. Ce qui indique que ses deux couches sont respectivement, une couche semi-bloquante et totalement bloquante. Les propriétés électrochimiques de chaque couche constituant la membrane sont illustrées sur le tableau (IV.6).

Tableau (IV.6) : Les propriétés électrochimiques de l'électrode nue, référence et modifiée

Electrode	E _a (mV)	E _c (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)
Nue	279,02	103,36	519,70	-437,59
Référence	261,07	130,83	115,62	-101,67
Modifiée	433,73	-80,98	79,95	-79,84

❖ **Effet de la stabilité du capteur**

D'une manière générale, la réponse du capteur tend à diminuer au cours du temps. Il nous est donc apparu nécessaire d'étudier la stabilité de notre capteur élaboré dans une solution de PBS à pH 7,4 en présence du couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, afin d'avoir le même signal (Figure IV.11).

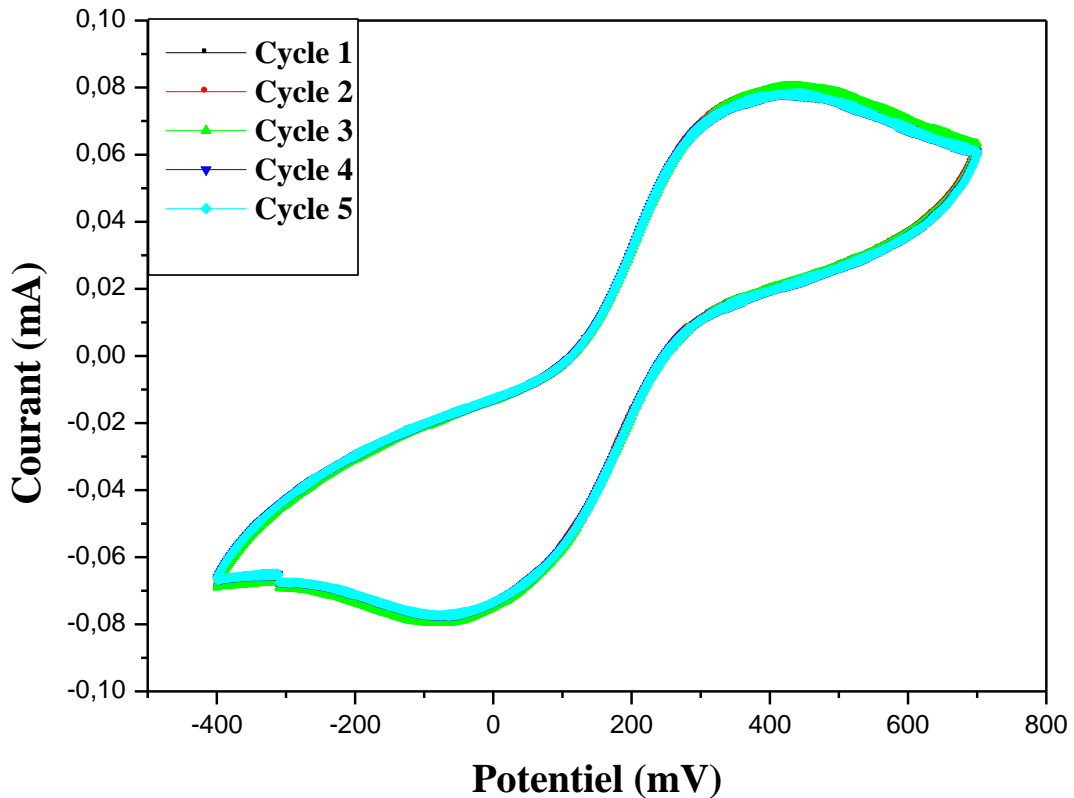


Figure (IV.11) : Stabilisation de la réponse de notre capteur dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistrée entre (-400 et 700 mV/ ECS) à V =100 mV/s

D'après la figure ci-dessus, on remarque que les voltammogrammes sont superposés les uns aux autres, ce qui nous permet de dire que la réponse de transducteur modifiée est très stable.

❖ Effet de la concentration de *m*-crésol sur la réponse de capteur élaboré

L'effet de l'injection de différentes concentrations de *m*-crésol allant de $1,79 \times 10^{-12}$ à $1,94 \times 10^{-2}$ g/L sur la réponse de l'électrode modifiée (Pt/PVC-DOP/ $K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$) a été étudié. Les mesures de la voltammétrie cyclique ont été réalisées dans les conditions opératoires précédentes et les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.12).

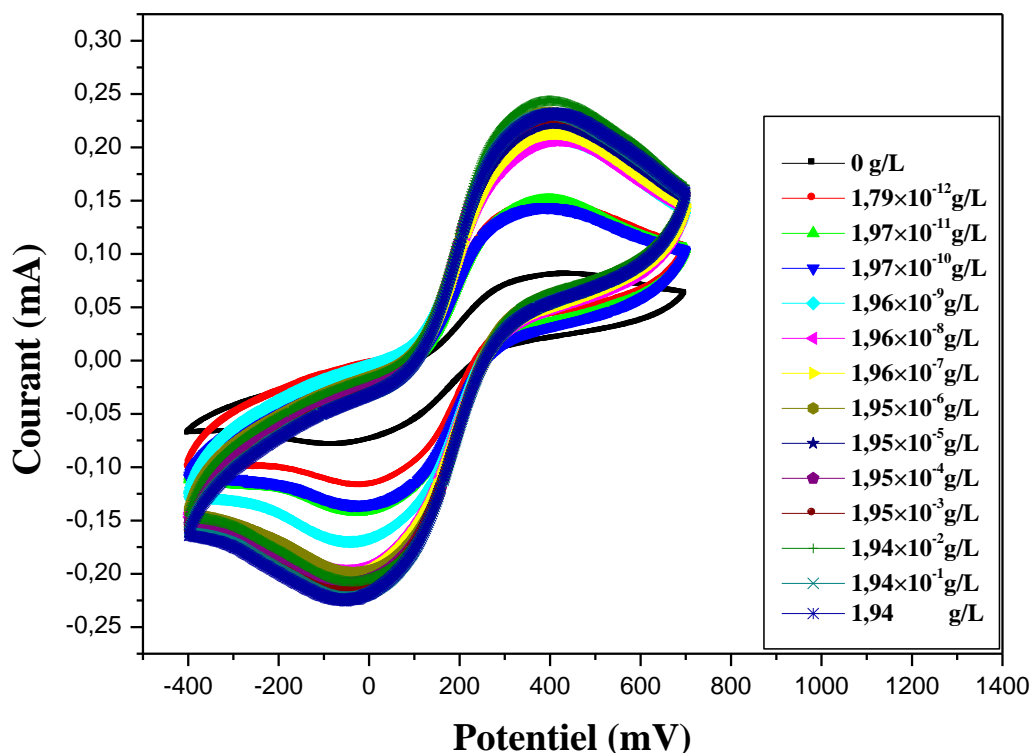


Figure (IV.12) : Effet de l'injection de différentes concentrations de *m*-crésol sur la réponse d'une électrode de platine modifiée avec l'HPA ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$). Mesures effectuées dans le PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV), vitesse de balayage égale à 100 mV/s

On trouve toujours la forme approximative des pics caractéristique d'un courant en fonction du potentiel appliqué. En plus, on remarque que les pics cathodiques diminuent avec l'augmentations de la concentration du *m*-crésol (Voir tableau IV.7).

De cette constatation, on peut dire que lorsque la concentration du *m*-crésol augmente, la solution devient plus chargée, donc le transfert de charge à l'interface devient plus rapide, ce qui implique une diminution de courant. Cette diminution doit donc être rattachée à des modifications des interactions entre l'hétéropolyanion ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$) et l'analyte (*m*-crésol).

Tableau (IV.7) : Les paramètres électriques pour l'HPA ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$)

[<i>m</i> -crésol] (g/L)	E_a (mV)	E_c (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
00	433,73	-80,98	79,95	-79,84
$1,79 \times 10^{-12}$	395,96	-28,37	146,66	-117,71
$1,97 \times 10^{-11}$	395,96	-23,21	151,04	-141,79
$1,97 \times 10^{-10}$	390,79	-23,21	144,47	-135,23
$1,96 \times 10^{-9}$	411,06	-43,87	293,00	-170,25
$1,96 \times 10^{-8}$	413,04	-49,43	206,27	-196,08
$1,96 \times 10^{-7}$	413,84	-49,43	212,84	-198,24
$1,95 \times 10^{-6}$	385,23	-49,43	233,89	-200,30
$1,95 \times 10^{-5}$	405,89	-49,43	230,56	-211,39
$1,95 \times 10^{-4}$	405,89	-49,43	229,17	-211,31
$1,95 \times 10^{-3}$	404,70	-54,60	219,24	-215,70
$1,94 \times 10^{-2}$	401,12	-39,10	265,21	-206,94
$1,94 \times 10^{-1}$	405,89	-54,60	256,12	-220,17
1,94	405,89	-49,43	231,70	-224,45

La variation du courant des pics cathodiques mentionnée dans le tableau (IV.8), permet de tracer la courbe d'étalonnage (Figure IV.13) et d'évaluer les performances de notre capteur élaboré.

Tableau (IV.8) : Evaluation de ΔI_{pc} en fonction de $\log [m\text{-crésol}]$

$\log[C]$ (g/L)	-11,74	-10,70	-09,70	-08,70	-07,70	-06,70	-05,70
ΔI_{pc} (μA)	37,87	61,95	55,39	90,41	116,24	118,40	120,46
$\log[C]$ (g/L)	-04,70	-03,70	-02,70	-01,70	-00,70	00,28	/
ΔI_{pc} (μA)	131,55	131,47	135,86	127,10	140,33	144,61	

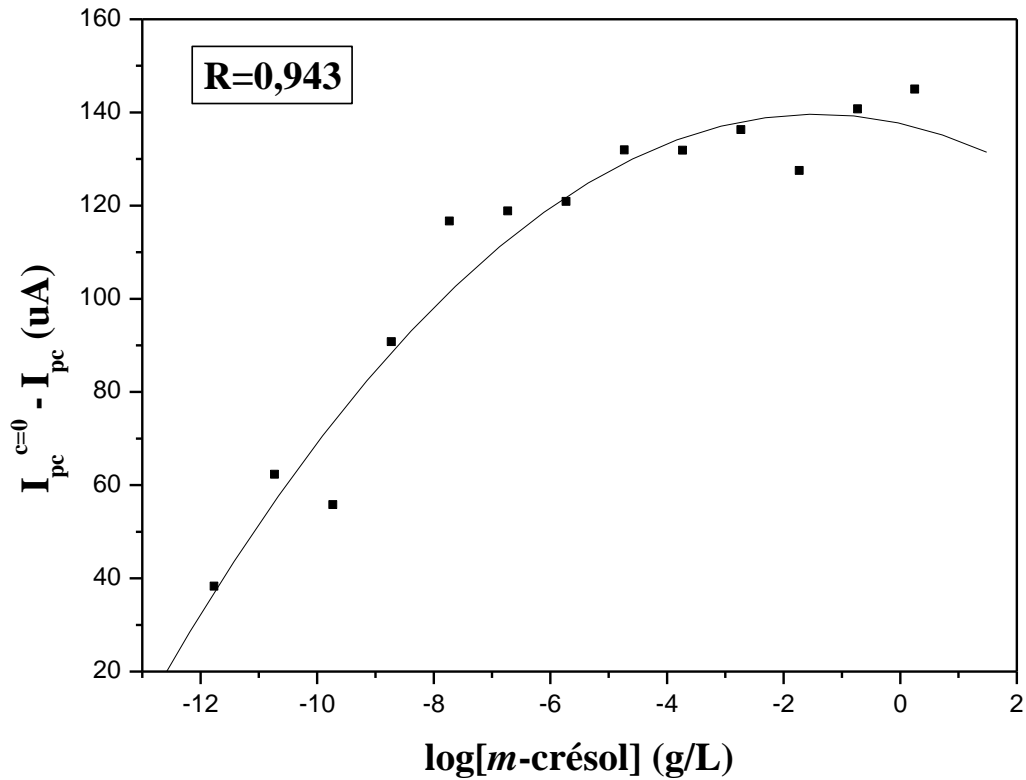


Figure (IV.13) : Variation du courant suite à l'injection de différentes concentrations du *m*-crésol dans PBS (pH = 7,4 ; 10mM) .Vitesse de balayage égale à 100 mV/s

On peut voir d'après la courbe de calibration que le capteur a une réponse linéaire dans une gamme de concentration en *m*-crésol entre $1,79 \times 10^{-12}$ et $1,95 \times 10^{-5}$ g / L, avec un coefficient de corrélation d'environ 0,943 et une sensibilité égale à $8,26 (\mu\text{A/g} \cdot \text{L}^{-1})$. Donc le capteur à base d'HPA ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}, 16\text{H}_2\text{O}$) est plus sensible au *m*-crésol que celui à base de ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}, 18\text{H}_2\text{O}$).

IV.2.2.3 L'hétéropolyanion ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$)

L'incorporation de l'ionophore dans la membrane lui confère une sensibilité à un ion ou une molécule précise.

Afin d'avoir un meilleur comportement de notre capteur, on a essayé de tester une autre structure d'hétéropolyanion, pour cela on a préparé une membrane avec une masse d'hétéropolyanion forme acide ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$) égale à 4 mg, 33 mg de Polychlorure de vinyle (PVC) et 67 mg de Dioctylphtalate (DOP).

Pour remonter aux caractéristiques de la couche polymérique déposée sur l'électrode de platine, nous avons utilisé la technique électrochimique d'analyse (voltammétrie cyclique).

❖ Comportement électrochimique de la surface de l'électrode en platine nue et modifiée

La caractérisation du film de la membrane polymérique déposée sur la surface d'une électrode en platine par voltammétrie cyclique a été développée par Zougar et ses collaborateurs [25]. Cette membrane peut être déposée sur la surface de l'électrode par voltammétrie cyclique ou manuellement comme nous l'avons fait, par la technique de (drop-coating).

Afin de prouver la formation du film sur la surface de l'électrode, nous avons étudié le comportement de l'électrode nue et modifiée avec polymère-plastifiant et avec PVC-DOP/($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$, $14H_2O$), respectivement. La figure (IV.14) représente les voltammogrammes obtenus sur la surface d'une électrode nue et modifiée dans un tampon phosphate salin en présence de 5 mM de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.

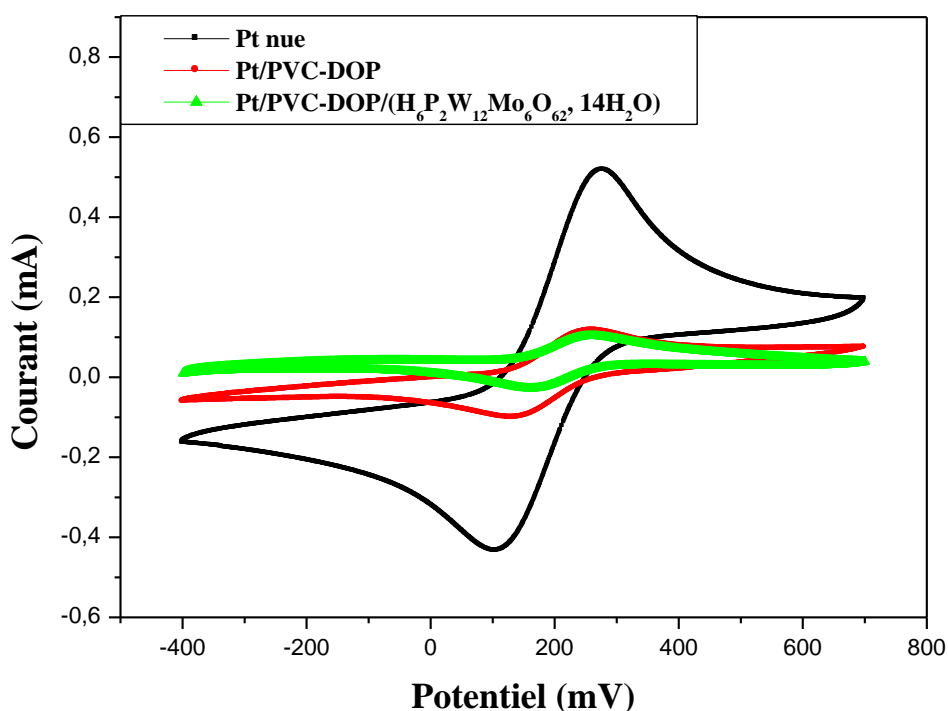


Figure (IV.14) : Voltammogrammes des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de platine. Mesures effectuées dans PBS (pH=7,4 ; 10 mM) contenant 5 mM de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, entre (-400 et 700 mV) et à une vitesse de 100 mV/s

La réponse du ferri/ferrocyanure sur l'électrode de platine nue montre un système quasi-réversible avec deux pics d'oxydo-réduction, néanmoins, cette réponse diminue complètement quand l'expérience a été réalisée avec une électrode modifiée. Des résultats comparables ont été publiés dans la littérature avec des membranes de type polymériques

contenant des récepteurs chimiques et biologiques. Ainsi Zougar et ses collaborateurs ont montré les propriétés de permselectivité du polychlorure de vinyle vis-à-vis de nombreux composés [26,27].

La diminution de la réponse du ferri/ferrocyanure peut être expliquée par des répulsions électrostatiques entre les charges négatives. Ces résultats suggèrent que la membrane manifeste des propriétés de permselectivité et modifie le transfert de charge vers la surface active et confirme que la couche de membrane formée sur la surface de l'électrode est une couche non conductrice qui bloque la surface de l'électrode [28].

Tableau (IV.9) : Les propriétés électrochimiques de l'électrode nue, référence et modifiée

Electrode	E_a (mV)	E_c (mV)	I_{pa} (μ A)	I_{pc} (μ A)
Nue	279,02	103,36	519,70	-437,59
Référence	261,07	130,83	115,62	-101,67
Modifiée	257,37	159,94	99,26	-27,20

❖ Effet de la concentration de l'analyte sur la réponse du capteur

Une fois qu'on a assuré la stabilité de la réponse du capteur élaboré (Figure IV.15), nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes concentrations de *m*-crésol.

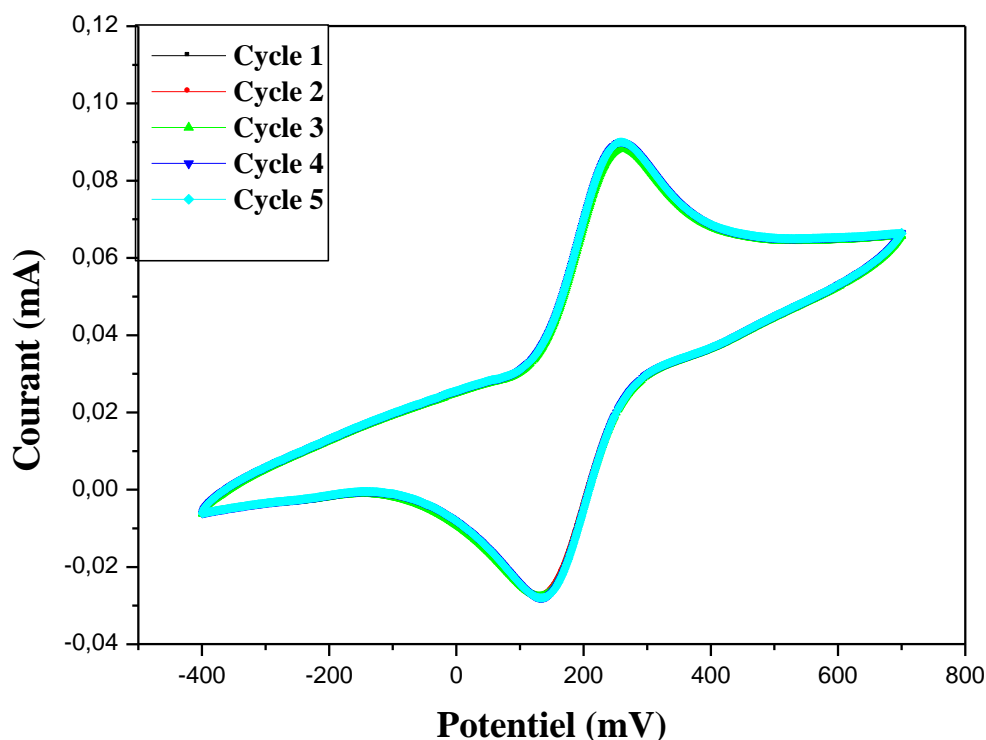


Figure (IV.15) : Stabilisation de la réponse de notre capteur dans un tampon phosphate salin en présence de couple redox enregistré entre (-400 et 700 mV/ ECS) à $V = 100$ mV/s

La figure ci-dessus, montre que la réponse de notre capteur est très stable parce que les 5 cycles sont superposés.

L'effet de l'injection de différentes concentrations de *m*-crésol sur la réponse de l'électrode modifiée par la couche d'une membrane polymère plastifiée incorporant 4 mg d'HPA ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$) a été étudié par la voltammétrie cyclique dans les conditions optimales mentionnées précédemment.

Les variations croissantes en substrat sont assurées par des injections successives de concentration variant de $1,79 \times 10^{-12}$ g/L à 1,94 g/L de *m*-crésol. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.16) et regroupés dans le tableau (IV.10).

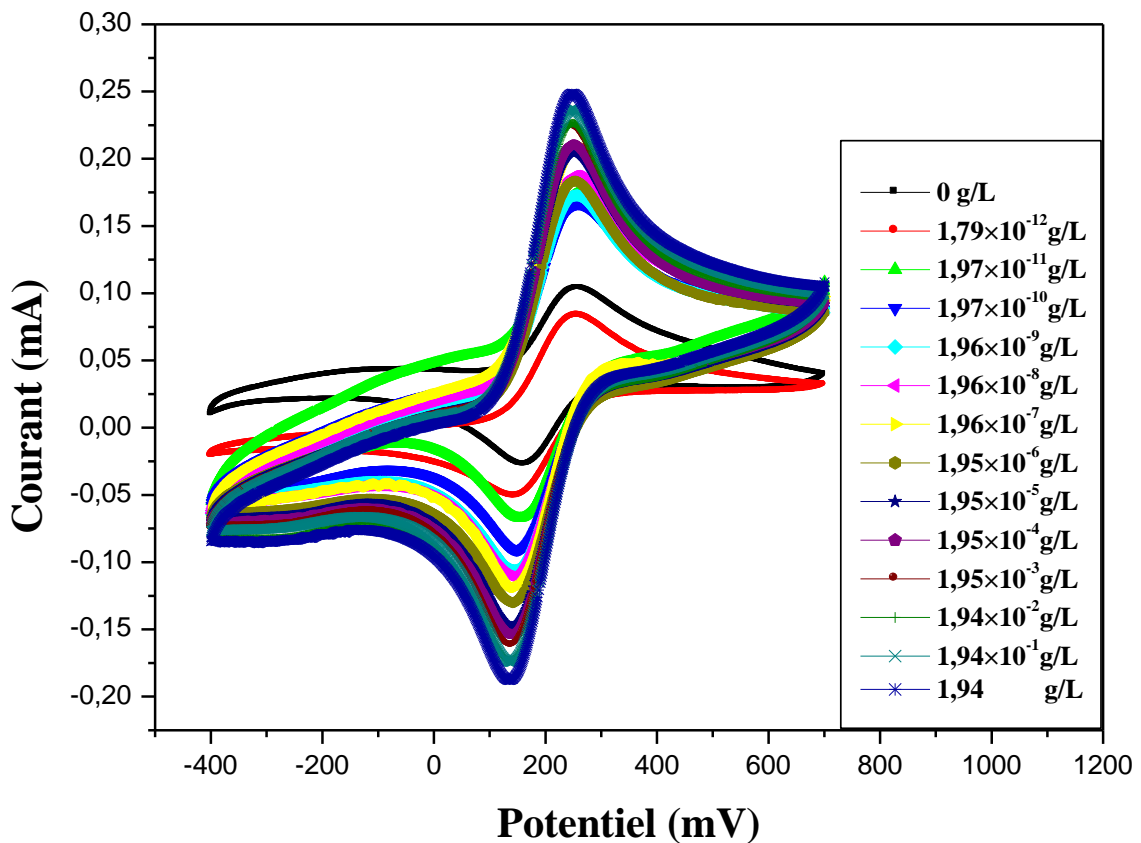


Figure (IV.16) : Effet de l'injection de différentes concentrations de *m*-crésol sur la réponse d'une électrode de platine modifiée avec l'HPA ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$). Mesures effectuées dans PBS (pH=7,4 ; 10 mM) entre (-400 et 700 mV) et à une vitesse de 100 mV/s

De ces spectres, on peut constater que le courant de réduction dépend de la concentration de *m*-crésol dans la solution, il diminue lorsque la concentration de cette substance cible augmente, ce indique que la cinétique du transfert de charge est favorisé pour des concentrations forte en *m*-crésol.

Tableau (IV.10) : Les paramètres électriques pour l'HPA ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$)

[<i>m</i> -crésol] (g/L)	E_a (mV)	E_c (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
00	257,37	159,94	99,26	-27,20
$1,79 \times 10^{-12}$	261,28	146,07	83,92	-57,19
$1,97 \times 10^{-11}$	261,28	155,32	175,89	-68,44
$1,97 \times 10^{-10}$	256,66	150,70	166,31	-85,43
$1,96 \times 10^{-9}$	256,66	141,45	172,06	-95,76
$1,96 \times 10^{-8}$	255,23	141,81	188,27	-101,21
$1,96 \times 10^{-7}$	255,23	141,81	211,27	-116,87
$1,95 \times 10^{-6}$	250,61	141,81	184,44	-130,37
$1,95 \times 10^{-5}$	250,61	137,18	204,78	-147,62
$1,95 \times 10^{-4}$	250,61	137,18	210,53	-153,36
$1,95 \times 10^{-3}$	250,61	141,81	222,03	-162,94
$1,94 \times 10^{-2}$	249,19	137,18	226,89	-174,34
$1,94 \times 10^{-1}$	249,19	137,18	236,47	-176,44
1,94	249,19	137,18	247,97	-189,85

A partir de ces résultats de tableau ci-dessus on a calculé la variation de courant ΔI_{pc} , ensuite on a tracé la courbe de la variation de courant en fonction du logarithme décimale de la concentration du *m*-crésol comme nous montre le tableau (IV.11) et la figure (IV.17), afin de déterminer les performances de notre capteur électrochimique.

Tableau (IV.11) : Evaluation de ΔI_{pc} en fonction de $\log [m\text{-crésol}]$

$\log[C]$ (g/L)	-11,74	-10,70	-09,70	-08,70	-07,70	-06,70	-05,70
ΔI_{pc} (μA)	29,99	41,24	58,23	68,56	74,01	89,67	103,17
$\log[C]$ (g/L)	-04,70	-03,70	-02,70	-01,70	-00,70	00,28	/
ΔI_{pc} (μA)	120,42	126,16	135,74	147,14	149,24	162,65	/

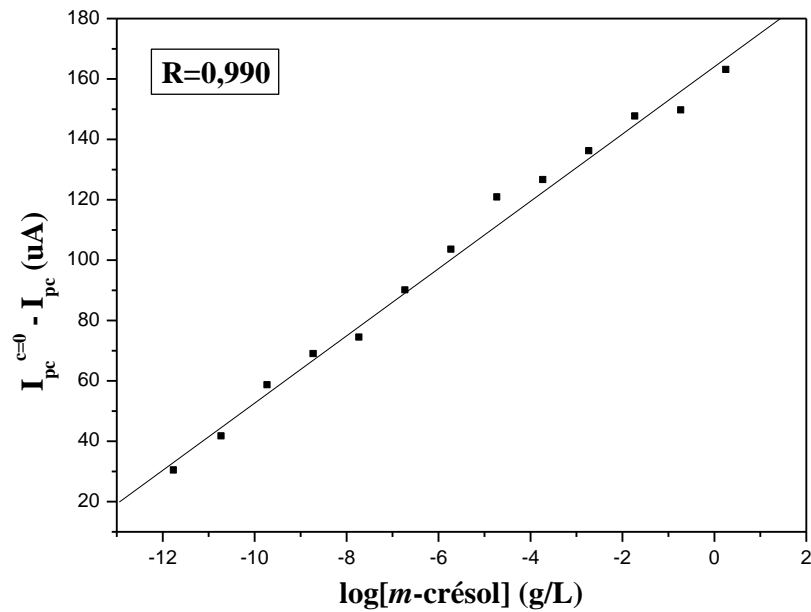


Figure (IV.17) : Variation du courant suite à l'injection de différentes concentrations du *m*-crésol dans PBS (pH = 7,4 ; 10 mM) .Vitesse de balayage égale à 100 mV/s

D'après la figure (IV.17), on remarque que le capteur élaboré a une réponse linéaire sur toute la gamme de concentrations injectées avec un bon coefficient de corrélation de l'ordre de 0,990. La sensibilité obtenue est de l'ordre de $11,14$ ($\mu\text{A}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Ces résultats indiquent que le capteur est hautement sensible au *m*-crésol. Afin de mieux exploiter les résultats obtenus pour les trois hétéropolyanions, nous avons préféré de les présentés dans le même graphe (Figure IV.18).

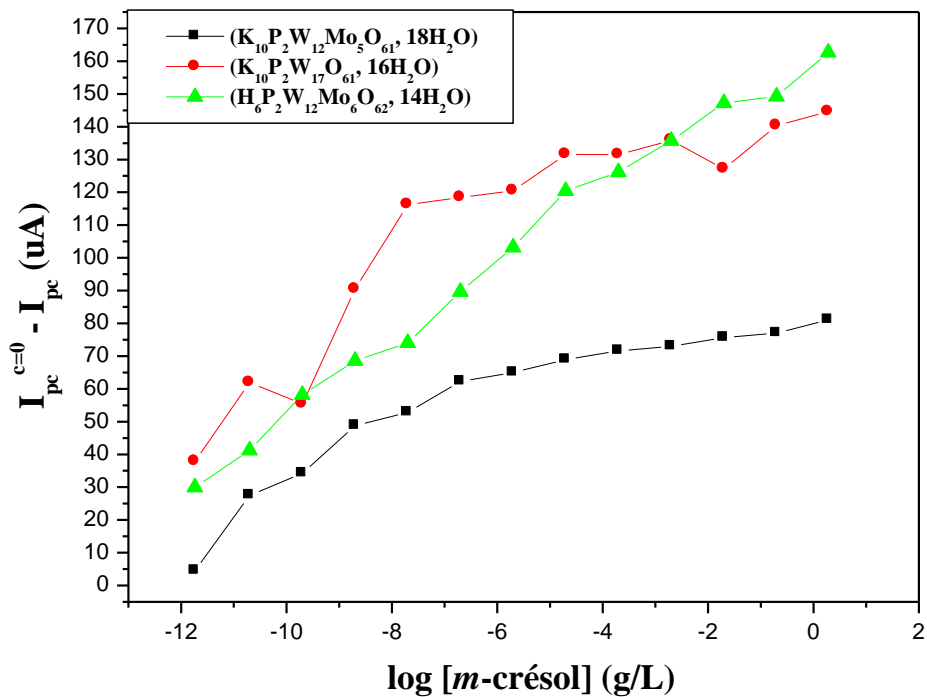


Figure (IV.18) : Courbes de calibration des trois hétéropolyanions

D'après la figure (IV.18) et le tableau (IV.12), on constate que l'hétéropolyanion ($K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$) présente une faible réponse sur toute la gamme de concentration. La réponse du capteur à base de ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$), présente une large gamme de linéarité par contre la saturation est atteinte rapidement pour le capteur à base de ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$). Par conséquent, pour la suite de ces travaux, notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'ionophore ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$) en tant qu'un élément essentiel et responsable de reconnaissance.

Tableau (IV.12) : Comparaison des performances des capteurs élaborés à base d'HPA

HPA	Sensibilité ($\mu A/g \cdot L^{-1}$)	Gamme de linéarité ($g \cdot L^{-1}$)	LDD ($g \cdot L^{-1}$)	Coefficient de corrélacion
$K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 18H_2O$	08,88	$1,97 \times 10^{-10}$ à $1,95 \times 10^{-5}$	$3,83 \times 10^{-7}$	0,978
$K_{10}P_2W_{17}O_{61}, 16H_2O$	08,26	$1,79 \times 10^{-12}$ à $1,95 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-9}$	0,943
$H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$	11,14	$1,79 \times 10^{-12}$ à 1,94	$2,05 \times 10^{-12}$	0,990

IV.2.3 Étude des performances de capteur élaboré

IV.2.3.1 Reproductibilité de la réponse du capteur

La reproductibilité du capteur élaboré pour le dosage du *m*-crésol a été étudiée pour quatre membranes de même type à base d'HPA ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$) déposées sur la même électrode en platine, mais préparées séparément selon un mode opératoire identique et avec les mêmes masses d'HPA. Les capteurs ont été testés, en respectant soigneusement la même gamme de potentiel (-400 à 700 mV), vitesse de balayage (100 mV) et dans un tampon PBS (pH=7,4 ; 10 mM).

On calcule l'écart-type relatif de la reproductibilité également nommé coefficient de variation (Relative standard deviation en anglais, RSD), qui est une mesure de dispersion relative: il se calcule comme le rapport entre l'écart-type S et la moyenne X_{moy} selon l'équation suivante [29].

$$RSD (\%) = \frac{100S}{X_{moy}} \quad \text{Equation (IV.9)}$$

Où, l'écart-type et la moyenne sont donnés par les équations (IV.10) et (IV.11) [30].

$$S = \sqrt{\frac{(X_1 - X_{moy})^2 + (X_2 - X_{moy})^2 + \dots + (X_n - X_{moy})^2}{n-1}} \quad \text{Equation (IV.10)}$$

$$X_{\text{moy}} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \quad \text{Equation (IV.11)}$$

Les valeurs absolues des écart-types standards (RSD) sont souvent exprimées en pourcentage. C'est ces dernières qui sont renseignées dans le tableau (IV.13).

Tableau (IV.13) : RSD (%) de chaque membrane pour les cinq concentrations en *m*-crésol

log[C] g/L	I _{pc} (μA)				X _{moy} (μA)	S (μA)	RSD (%)
	Membrane n°1	Membrane n°2	Membrane n°3	Membrane n°4			
-11,74	22,00	17,00	20,00	18,00	19,25	02,21	11
-08,70	51,40	53,00	50,00	48,00	50,60	02,12	04
-06,70	76,60	72,00	75,00	75,00	74,64	03,68	05
-04,70	101,20	105,60	102,00	115,00	105,95	06,32	06
-01,70	131,90	128,00	131,00	139,00	132,47	21,70	16
Sensibilité (μA/g.L⁻¹)	11,20	11,400	11,40	12,70	11,67	00,71	06

La figure (IV.19) présente l'histogramme des écart-types standards RSD(%) de la réponse ampérométrique des 4 membranes Pt/PVC-DOP/ (H₆P₂W₁₂Mo₆O₆₂, 14H₂O) pour cinq concentrations en *m*-crésol (1,79×10⁻¹²; 1,96×10⁻⁹; 1,96×10⁻⁷; 1,95×10⁻⁵; 1,94×10⁻² g/L).

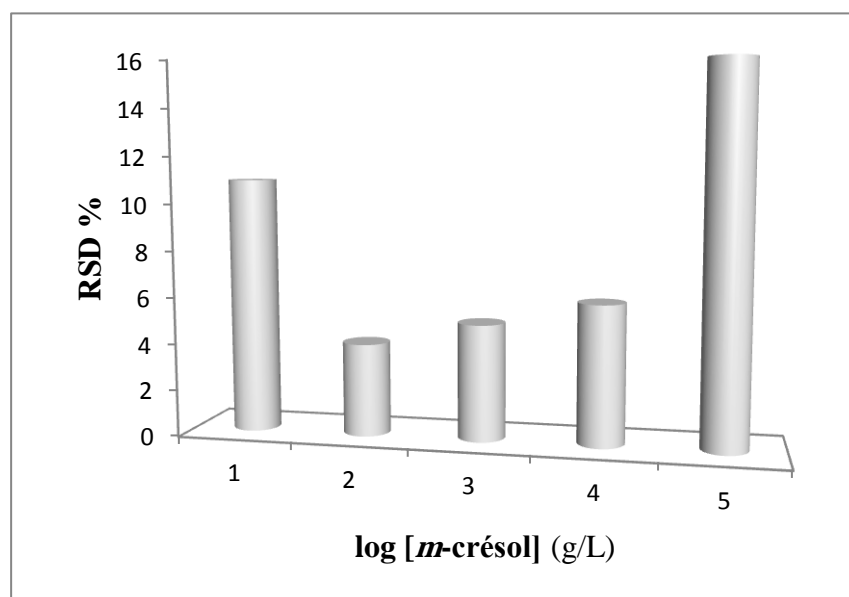


Figure (IV.19): Reproductibilité de la réponse du capteur obtenue avec quatre membranes séparément et pour cinq concentrations différentes en *m*-crésol

La méthode de préparation des capteurs présente une reproductibilité assez intéressante si nous considérons que les membranes ont été préparées et déposées manuellement. On constate que les quatre membranes préparées présentent une variation de 6% de la valeur de l'écart-type relatif de leur sensibilité.

IV.2.3.2 Sélectivité et sensibilité

Aucune électrode sélective d'ions n'est complètement spécifique, toute est sensible à d'autres ions ayant des propriétés physiques semblables.

La plupart de ces interférents sont suffisamment faibles pour être ignorés mais dans certains cas, l'électrode peut être beaucoup plus sensible à l'ion interférant que l'ion désiré.

Dans cette partie du travail, nous avons réalisé des études sur l'influence potentielle de quelques dérivés phénoliques ainsi que les métaux lourds qui peuvent être influencés sur la réponse de notre capteur.

❖ Etude de l'effet des dérivés phénoliques

Les phénols sont des substances organiques très répandues dans notre environnement et présentent une toxicité élevée pour de nombreuses espèces. Les principales sources d'émission de phénol et de crésols dans l'environnement sont les effluents de l'industrie des matières plastiques, des fibres synthétiques et dans l'industrie pharmaceutique. C'est pour cela que ces polluants sont fréquemment rencontrés dans les rivières, les eaux marines, les rejets industriels, les effluents urbains et même dans les nappes phréatiques^[31]. Parmi ces polluants on a choisi comme interférents le *p*-crésol, bisphénol A et le chlorophénol qui sont classés comme substances dangereuses prioritaires.

L'étude de la sélectivité du capteur a été réalisée en absence du *m*-crésol et en faisant varier que la concentration de l'interfèrent, dans le but de comparer leurs courbes de calibrations. Concernant la préparation de la membrane et les conditions opératoires, nous avons gardé les mêmes conditions utilisées afin de détecter le *m*-crésol tels que :

- Composition de la membrane : 33 mg PVC, 67 mg DOP et 4 mg HPA ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$).
- Electrolyte support PBS (pH=7,4 ; 10mM) en présence de couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.
- Gamme de potentiel de (-400 à 700 mV) et vitesse de balayage 100 mV/s.

Les voltammogrammes cycliques obtenus pour *p*-crésol, bisphénol A et chlorophénol sont présentés sur la figure (IV.20) et les paramètres électrochimiques de ces courbes sont résumés dans le tableau (IV.14).

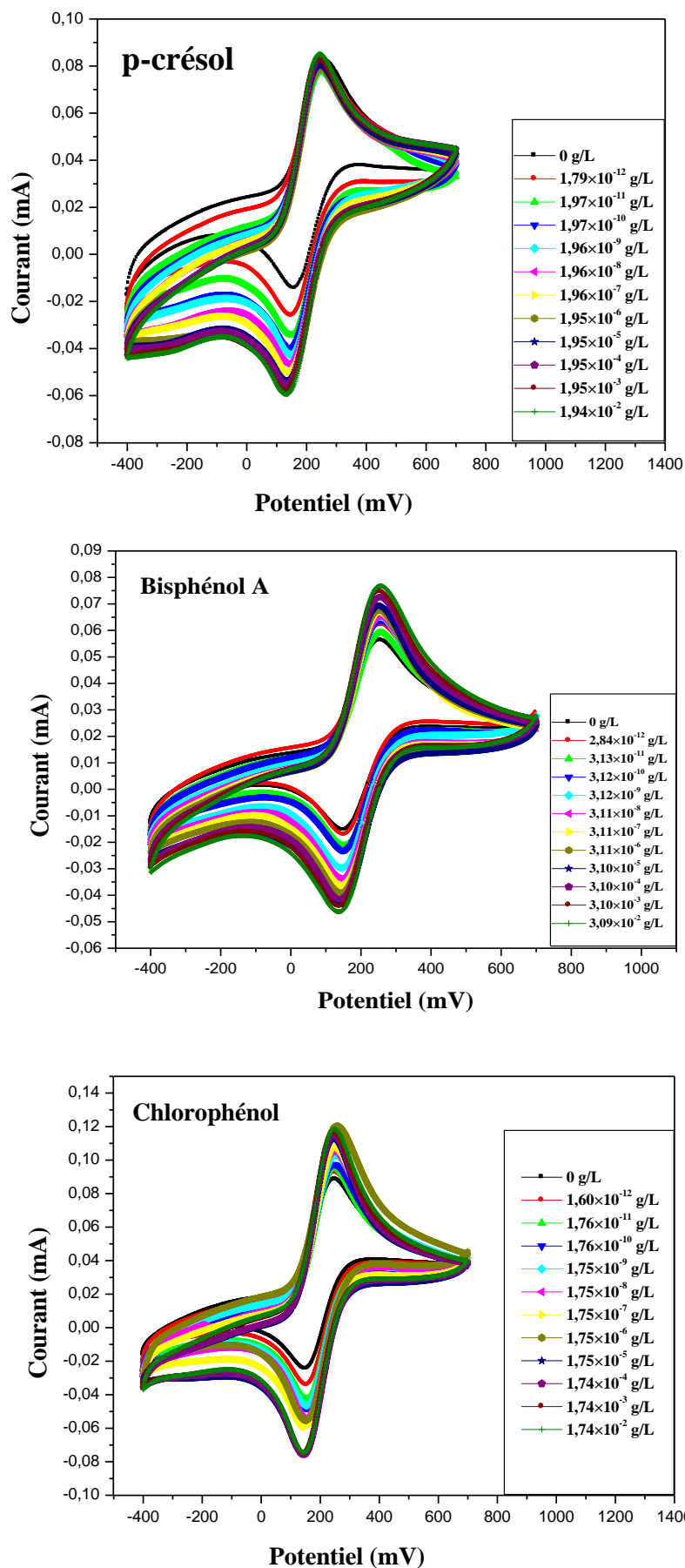


Figure (IV.20) : Voltammogrammes des interférents phénoliques réalisés dans une gamme de potentiel de (-400 à 700 mV), PBS (pH=7,4 ; 10 mM), à V=100 mV/s

Tableau (IV.14) : Les paramètres électrochimiques des dérivés phénoliques

Composés phénoliques	[C](g/L)	E _{pa} (mV)	I _{pa} (μA)	E _{pc} (mV)	I _{pc} (μA)	ΔI _{pc} (μA)
p-crésol	0,00	263,52	82,18	157,17	-14,67	/
	1,79×10 ⁻¹²	259,71	80,47	150,02	-26,44	11,77
	1,97×10 ⁻¹¹	252,64	78,36	150,02	-34,33	19,66
	1,97×10 ⁻¹⁰	248,02	78,87	144,85	-39,58	24,91
	1,96×10 ⁻⁹	250,47	79,44	144,85	-42,21	27,54
	1,96×10 ⁻⁸	246,93	79,00	139,69	-46,80	32,13
	1,96×10 ⁻⁷	251,55	81,29	134,52	-50,09	35,42
	1,95×10 ⁻⁶	249,11	79,03	129,36	-54,03	39,36
	1,95×10 ⁻⁵	244,48	80,48	129,36	-53,37	38,70
	1,95×10 ⁻⁴	246,93	83,77	129,36	-55,34	40,67
	1,95×10 ⁻³	244,48	82,15	129,36	-57,97	43,30
1,94×10 ⁻²	244,48	84,58	129,36	-59,28	44,61	
Bisphénol A	0,00	251,05	88,44	151,93	-23,42	/
	2,84×10 ⁻¹²	251,05	92,09	156,55	-34,37	10,95
	3,13×10 ⁻¹¹	251,05	95,74	151,93	-42,58	19,16
	3,12×10 ⁻¹⁰	246,43	97,57	151,93	-48,06	24,64
	3,12×10 ⁻⁹	251,05	103,04	151,93	-46,23	22,81
	3,11×10 ⁻⁸	251,05	104,87	151,93	-53,53	30,11
	3,11×10 ⁻⁷	251,05	108,52	146,24	-59,01	35,59
	3,11×10 ⁻⁶	255,67	120,38	150,86	-55,36	31,94
	3,10×10 ⁻⁵	245,37	112,45	144,82	-76,62	53,20
	3,10×10 ⁻⁴	245,37	114,27	144,82	-76,62	53,20
	3,10×10 ⁻³	249,98	116,10	144,82	-75,71	52,29
3,09×10 ⁻²	249,98	118,83	144,82	-74,80	51,38	
Chlorophénol	0,00	255,32	60,85	150,24	-15,32	/
	1,60×10 ⁻¹²	255,32	62,33	150,24	-17,50	02,18
	1,76×10 ⁻¹¹	255,32	59,04	150,24	-21,34	06,02
	1,76×10 ⁻¹⁰	255,32	63,42	145,88	-22,98	07,66
	1,75×10 ⁻⁹	255,32	64,52	145,88	-29,55	14,23
	1,75×10 ⁻⁸	250,97	65,61	145,88	-33,93	18,61
	1,75×10 ⁻⁷	250,97	66,71	145,88	-36,67	21,35
	1,75×10 ⁻⁶	250,97	67,80	141,53	-38,86	23,54
	1,75×10 ⁻⁵	250,97	69,44	139,86	-43,23	27,91
	1,74×10 ⁻⁴	255,32	72,73	139,86	-41,59	26,27
	1,74×10 ⁻³	255,32	74,37	135,51	-44,33	29,01
3,09×10 ⁻²	255,32	76,94	135,51	-46,52	31,20	

❖ Etude de l'effet des ions de métaux lourds

Les métaux lourds sont en effet, des espèces non biodégradables [32] et hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration [33]. Ils présentent une grave menace sur la santé humaine et l'environnement à cause de leur capacité de s'accumuler dans certains organes des êtres vivants [34]. Le cobalt, le cuivre, le plomb et le zinc sont parmi les polluants inorganiques les plus toxiques, le choix de ces polluants résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses considérées, comme rejetant des crésols dans l'eau, on citera, notamment, les industries pétrochimiques, pharmaceutique, plastique, papetière etc. [35].

Pour évaluer l'influence des ions de métaux lourds sur l'hétéropolyanion ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$), nous avons réalisé des mesures avec la même procédure que dans le cas des dérivés phénoliques (Figure IV.19). Nous avons d'abord tracé la courbe de calibration avec le *m*-crésol afin de déterminer les performances de notre capteur vers cette molécule.

Puis, on a refait une mesure en présence des interférents des métaux lourds qui sont : cations de plomb, cobalt et zinc pour la même gamme de concentration que le *m*-crésol. Le nouveau signal de sortie de chaque interférent est noté et alors comparé avec celui qui avait été réalisé avec la solution de *m*-crésol (Figures IV.21.a, IV.21.b et IV.21.c)

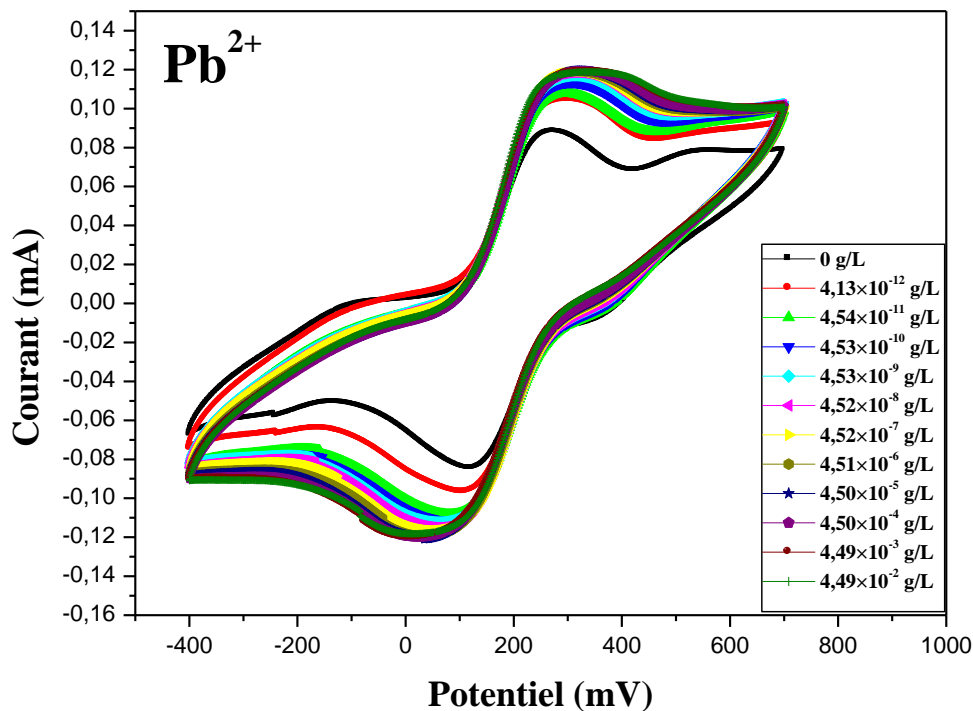


Figure (IV.21.a) : Voltammogrammes de l'interfèrent Pb^{2+} réalisés dans une gamme de potentiel de (-400 à 700 mV), PBS (pH =7,4 ; 10 mM) et $V=100$ mV/s

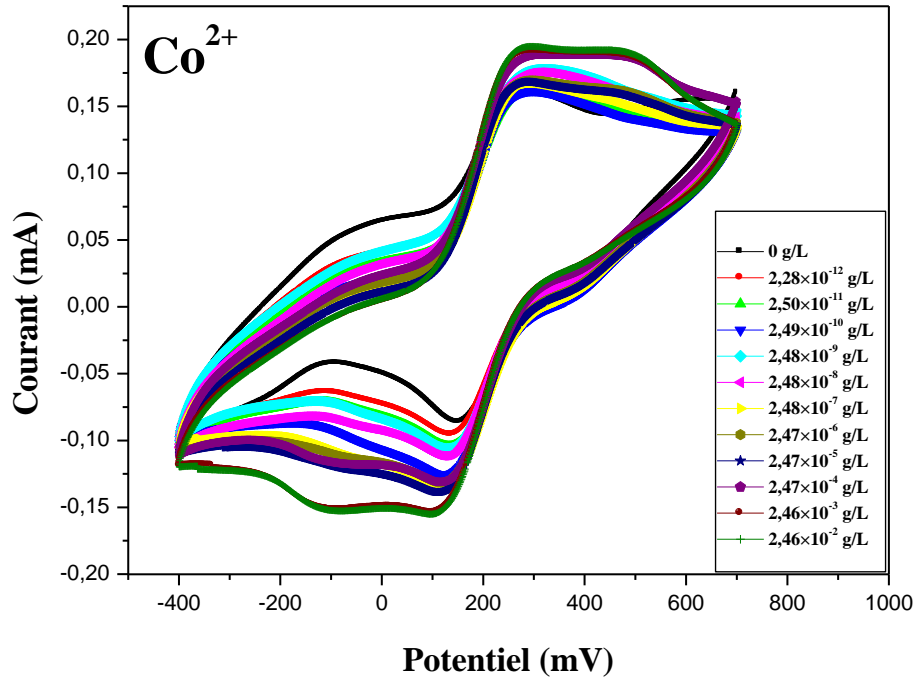


Figure (IV.21.b) : Voltammogrammes de cations de Co^{2+} réalisés dans une gamme de potentiel de (-400 à 700 mV), PBS (pH = 7,4 ; 10 mM) et $V=100$ mV/s

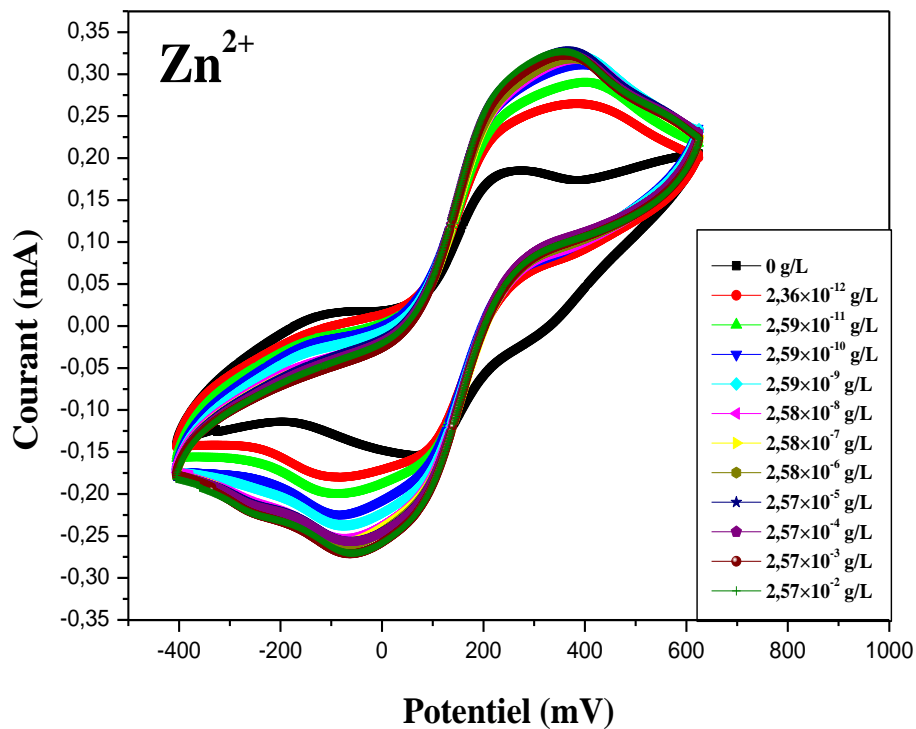


Figure (IV.21.c) : Voltammogrammes de cations de Zn^{2+} réalisés dans une gamme de potentiel de (-400 à 700 mV), PBS (pH = 7,4 ; 10 mM) et $V=100$ mV/s

Chapitre IV: Capteur ampérométrique à base d'HPA pour la détection du *m*-crésol

Les paramètres électrochimiques obtenus lors de l'analyse des voltammogrammes des ions de métaux lourds sont récapitulés dans le tableau (IV.15).

Tableau (IV.15) : Les paramètres électrochimiques des ions de métaux lourds

Ions de métaux lourds	[C](g/L)	E _{pa} (mV)	I _{pa} (μA)	E _{pc} (mV)	I _{pc} (μA)	ΔI _{pc} (μA)
Pb ²⁺	0,00	271,32	88,22	119,82	-84,20	/
	4,13×10 ⁻¹²	291,71	105,19	102,57	-96,84	12,64
	4,54×10 ⁻¹¹	291,71	107,45	78,10	-107,79	23,59
	4,53×10 ⁻¹⁰	299,87	113,10	61,79	-110,05	25,85
	4,53×10 ⁻⁹	308,03	116,50	61,79	-112,32	28,12
	4,52×10 ⁻⁸	312,42	118,93	45,48	-113,45	29,25
	4,52×10 ⁻⁷	312,42	118,93	33,24	-115,71	31,51
	4,51×10 ⁻⁶	312,42	118,93	42,03	-119,54	35,34
	4,50×10 ⁻⁵	312,42	120,07	21,64	-119,54	35,34
	4,50×10 ⁻⁴	312,42	120,07	09,41	-119,54	35,34
	4,49×10 ⁻³	312,42	120,07	05,95	-121,71	37,51
4,49×10 ⁻²	312,42	118,93	14,11	-118,32	34,12	
Co ²⁺	0,00	289,52	161,18	152,13	-84,20	/
	2,28×10 ⁻¹²	305,83	164,28	131,74	-95,50	11,30
	2,50×10 ⁻¹¹	291,40	164,40	131,74	-103,26	19,06
	2,49×10 ⁻¹⁰	291,40	161,30	119,19	-114,44	30,24
	2,48×10 ⁻⁹	303,63	178,36	127,66	-110,36	26,16
	2,48×10 ⁻⁸	303,63	175,25	123,58	-114,01	29,81
	2,48×10 ⁻⁷	279,17	165,95	115,12	-132,20	48,00
	2,47×10 ⁻⁶	283,24	170,60	115,12	-131,65	47,45
	2,47×10 ⁻⁵	281,68	168,10	111,04	-137,85	53,65
	2,47×10 ⁻⁴	289,83	186,71	115,12	-136,65	52,45
	2,46×10 ⁻³	289,83	191,36	98,80	-153,36	69,16
2,46×10 ⁻²	285,75	194,46	98,80	-154,91	70,71	
Zn ²⁺	0,00	318,08	183,72	119,34	-153,03	/
	2,36×10 ⁻¹²	439,85	265,73	-58,34	-179,48	26,45
	2,59×10 ⁻¹¹	435,50	286,89	-58,34	-200,64	47,61
	2,59×10 ⁻¹⁰	452,90	313,34	-53,99	-224,45	71,42
	2,59×10 ⁻⁹	452,90	321,28	-45,29	-237,67	84,64
	2,58×10 ⁻⁸	426,80	318,63	-45,96	-253,14	100,11
	2,58×10 ⁻⁷	426,80	318,63	-54,66	-258,43	105,4
	2,58×10 ⁻⁶	426,80	318,63	-45,96	-261,07	108,04
	2,57×10 ⁻⁵	422,12	328,19	-32,91	-259,78	106,75
	2,57×10 ⁻⁴	417,77	322,90	-32,91	-259,78	106,75
	2,57×10 ⁻³	417,77	322,90	-37,26	-264,66	111,63
2,57×10 ⁻²	413,43	328,19	-37,26	-264,66	111,63	

Grâce à ces résultats, on a pu tracer les courbes de calibrations des éléments interférents (voir figures (IV.22) et (IV.23)), en représentant la variation des courants des pics de réduction en fonction de la concentration de la substance cible.

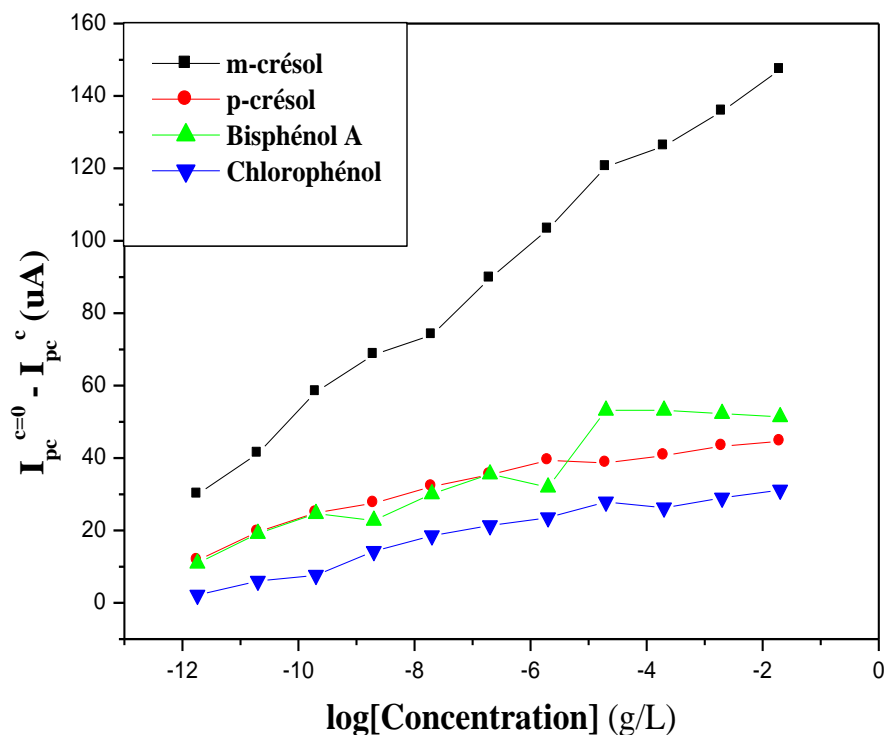


Figure (IV.22) : Courbes de calibration des dérivés phénoliques

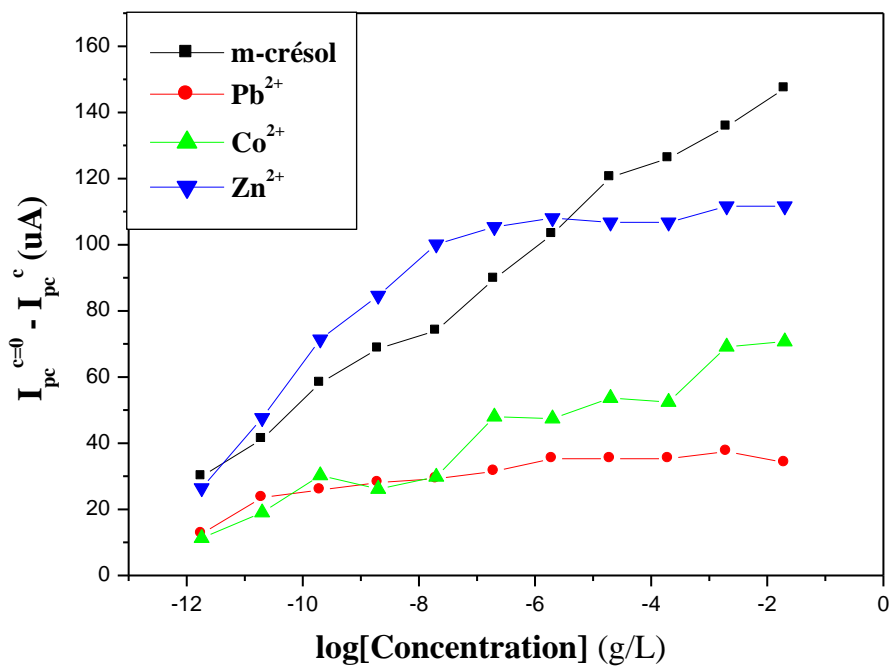


Figure (IV.23): Courbes de calibration des ions de métaux lourds

Chapitre IV: Capteur ampérométrique à base d'HPA pour la détection du *m*-crésol

D'après ces courbes, on remarque que la présence de *p*-crésol, bisphénol A, chlorophénol, cations de plomb et de cobalt ne gênent pas le dosage du *m*-crésol sur toute la gamme de concentration, alors que la présence des cations de zinc perturbe le dosage du *m*-crésol sur toute la gamme de concentration.

Afin de comparer la sélectivité du capteur élaboré envers l'élément cible (le *m*-crésol) avec celle des éléments interférents (dérivés phénoliques et ions de métaux lourds), nous avons regroupés les propriétés analytiques de courbes de ces éléments dans le tableau (IV.16), dont la limite de détection est calculée selon l'équation suivante [36-38] :

$$LDD = 3,3 (DS/pente) \quad \text{Equation (IV.12)}$$

Où, DS est la déviation standard :

$$DS = ES\sqrt{n} \quad \text{Equation (IV.13)}$$

ES est l'erreur standard d'interception calculée à partir de logiciel de l'Excel.

n est le nombre de point.

Tableau (IV.16) : Les propriétés analytiques des éléments interférents

Analyte	Sensibilité ($\mu\text{A/g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Gamme de linéarité ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	LDD ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Sélectivité	R
<i>m</i> -crésol	11,14	$1,79 \times 10^{-12}$ à 1,94	$2,05 \times 10^{-12}$	/	0,990
<i>p</i> -crésol	03,04	$1,79 \times 10^{-12}$ à $1,95 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-7}$	03,66	0,990
Bisphénol A	04,38	$2,84 \times 10^{-12}$ à $3,10 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-12}$	02,54	0,903
Chlorophénol	02,26	$1,60 \times 10^{-12}$ à $1,74 \times 10^{-2}$	$4,14 \times 10^{-6}$	04,92	0,967
Pb^{2+}	01,92	$4,54 \times 10^{-11}$ à $4,50 \times 10^{-4}$	$7,55 \times 10^{-9}$	05,80	0,781
Co^{2+}	05,50	$2,28 \times 10^{-12}$ à $2,46 \times 10^{-2}$	$9,04 \times 10^{-12}$	02,02	0,950
Zn^{2+}	07,63	$2,36 \times 10^{-12}$ à $2,58 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^{-11}$	01,46	0,977

Les résultats montrent clairement que l'hétéropolyanion ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$) est faiblement influencée par la présence des dérivés phénoliques (*p*-crésol, bisphénol A et chlorophénol) ainsi que les cations de plomb et de cobalt. Par contre, l'influence des cations de zinc est très importante sur la sensibilité de capteur à base d'HPA comme le prouve le

tableau (IV.16) et plus particulièrement dans la gamme de concentration de $2,36 \times 10^{-12}$ à $2,58 \times 10^{-6}$ g/L.

Ces résultats sont très importants lorsqu'on réalise des mesures sur sites. Ils nous permettent de prendre en compte des possibilités d'erreurs afin d'obtenir des résultats analytiques meilleurs.

IV.2.3.3 Etude de la stabilité à long terme du système

Pour prendre en compte le problème de sensibilité et la stabilité dans le temps du capteur élaboré à base d'HPA ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$), nous avons effectué une mesure par semaine sur une période de six semaines. Les conditions de test sont les mêmes que précédemment, la gamme de potentiel variée de (-400 à 700 mV), avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et dans un PBS contenant le couple redox de ferri/ferrocyanure.

Le capteur élaboré pour cette expérience a été testé vis-à-vis de sa réponse au *m*-crésol ($1,96 \times 10^{-9}$ g/L) immédiatement après élaboration, puis une fois par semaine, et après chaque manipulation le capteur a été conservé dans le tampon phosphate salin (pH=7,4 ; 10 mM). L'évolution de la réponse du capteur en fonction du temps est présentée dans la figure (IV.24).

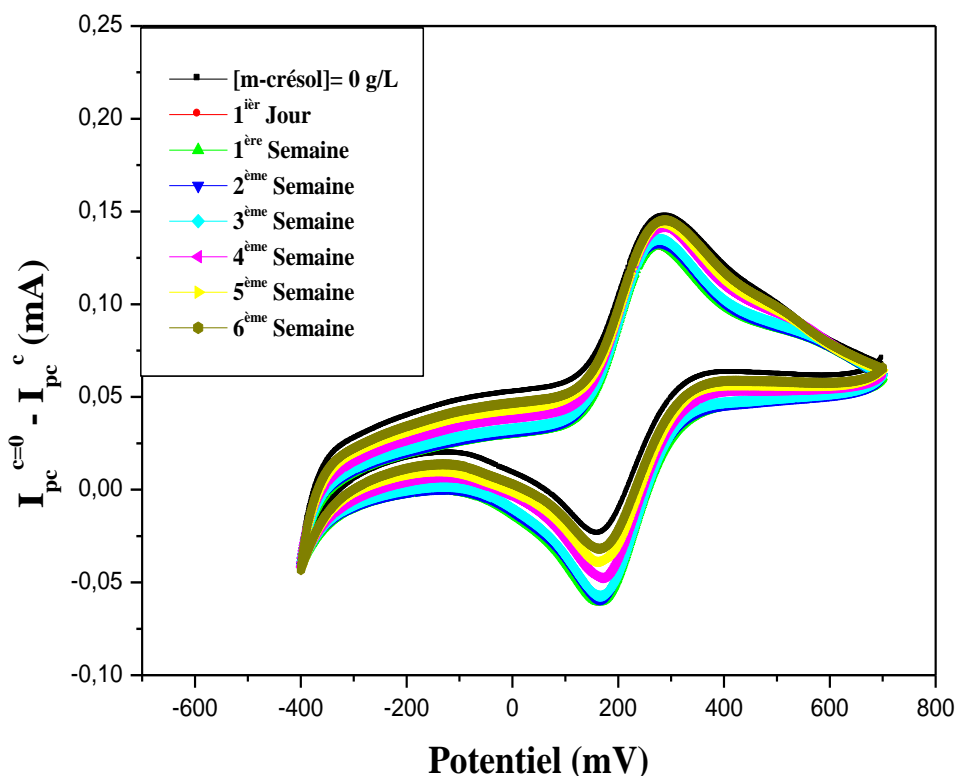


Figure (IV.24) : Durée de vie de capteur élaboré. Les mesures ont été réalisées dans PBS (pH=7,4 ; 10 mM) à V=100 mV/s

Les résultats obtenus à partir de l'analyse des voltammogrammes de cette étude sont présentés sur le tableau (IV.17) et la figure (IV.25). La variation de courant des pics cathodiques traduit la stabilité dans le temps et permet une meilleure évaluation de la performance d'identification du système avec l'HPA. Pendant les trois premières semaines, l'identification de *m*-crésol est satisfaisante (avec 85 % de réussite à la troisième semaine). Par contre, à partir de la quatrième semaine, l'identification de notre système au *m*-crésol commence à diminuer d'une manière très remarquable.

Tableau (IV.17) : Variation de courant des pics cathodiques au cours du temps

	[c]= 0 (g/L)	Temps						
		1 ^{ier} Jour	1 ^{ère} Semaine	2 ^{ème} Semaine	3 ^{ème} Semaine	4 ^{ème} Semaine	5 ^{ème} Semaine	6 ^{ème} Semaine
I_{pc} (μA)	-24,41	-62,55	-61,54	-59,54	-56,99	-46,48	-38,46	-30,44
ΔI_{pc} (μA)	/	38,14	37,13	35,13	32,58	22,07	14,05	06,03

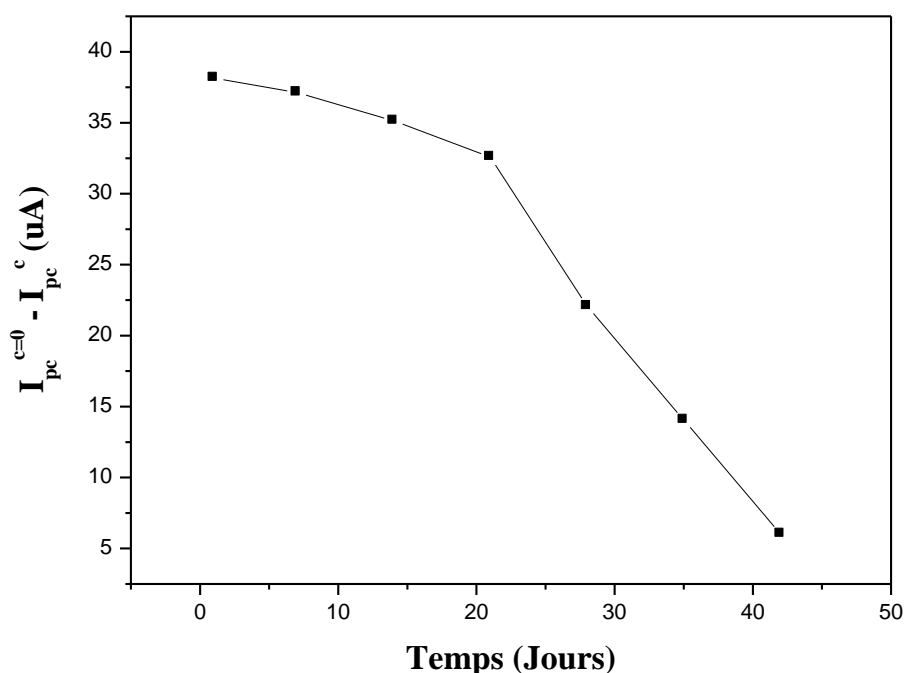


Figure (IV.25): Variation de courant cathodique en fonction de la durée de vie de capteur

Au bout de six semaines, nous avons observé une diminution de la réponse ampérométrique et nous avons obtenu une réponse résiduelle de 16% par rapport à la réponse maximale du capteur. La diminution de la réponse peut s'expliquer par l'altération de la membrane ou la diminution de l'accessibilité de la membrane à base d'hétéropolyanion.

IV.2.4 Caractérisation avec le MEB

La caractérisation optique de l'électrode fonctionnalisée a essentiellement été réalisée grâce au microscope électronique à balayage (MEB). Il permet d'analyser la présence de la couche de la membrane sur l'électrode et d'obtenir des informations sur la surface du capteur après immersion dans une concentration de $1,94 \times 10^{-2}$ g/L d'analyte. Un exemple des images est présenté sur la figure (IV.26).

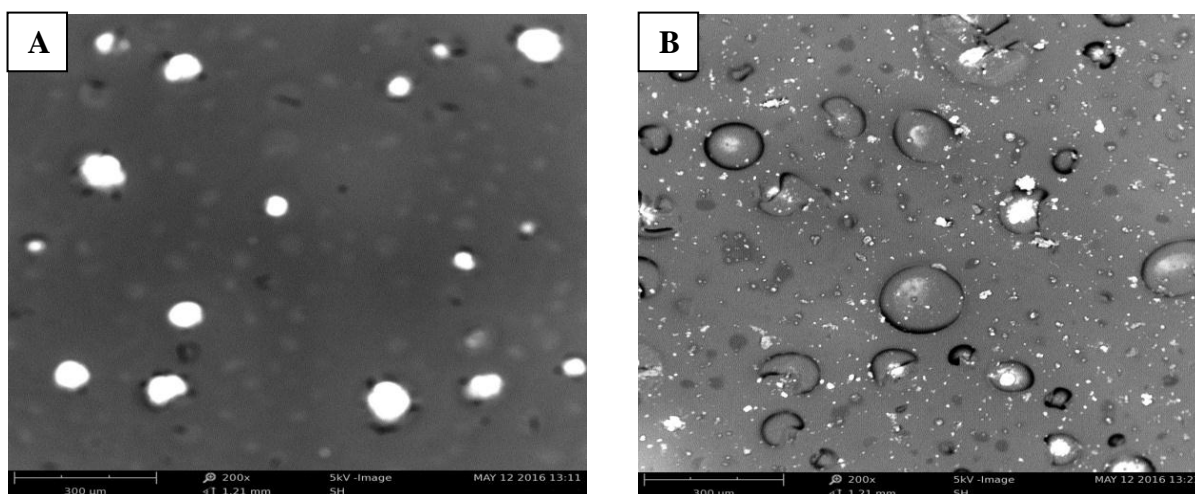


Figure (IV.26) : (a) Photographies MEB de la membrane modifiée avant et (b) après immersion dans la solution d'analyte pour un grossissement 200X

Les images MEB montrent que la surface de la membrane polymère plastifiée incorporée les particules d'HPA et déposée sur l'électrode de platine, présente des pores globalement sphérique bien que facettée et irrégulière, ainsi qu'une importante polydispersité dans les tailles, après l'immersion dans l'analyte ces pores apparaissent piégés dans d'autres sphères de différents diamètres. Ces photographies montrent clairement le changement surfacique de la membrane après immersion dans l'analyte. Ceux-ci confirment la complexation du *m*-crésol par l'HPA à la surface de l'électrode modifiée.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer prouve que notre système électrochimique basé sur la détection ampérométrique permettant le dosage des molécules organiques. L'électrode en platine modifiée par des HPAs (Trois hétéropolyanions de deux formes différents) dans des membranes polymères plastifiées s'est montrée efficace vis-à-vis de la détection de *m*-crésol en milieu neutre (pH= 7,4) et dans un large domaine de concentration en *m*-crésol. Le dernier capteur à base d'HPA ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$) a

Chapitre IV: Capteur ampérométrique à base d'HPA pour la détection du *m*-crésol

montré une sensibilité plus élevée que les deux premiers et une meilleure sélectivité, stabilité et reproductibilité pour la détection de *m*-crésol. Il présente des performances électrochimiques avancées avec une faible limite de détection de $2,05 \times 10^{-12}$ g/L ainsi qu'une large gamme de linéarité de $1,79 \times 10^{-12}$ à 1,94 g/L.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Mazerie, "Développement de capteurs électrochimiques basés sur de la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes", Thèse de doctorat, Université Rennes 1, 2016.
- [2] M. A. Zazouli, M. Taghavi, "Phenol removal from aqueous solutions by electrocoagulation technology using iron electrodes: effect of some variables ", *Water Resource and Protection*, 4 (2012) 980 – 983.
- [3] O. Abdelwahaba, N. K. Amin, E. S. Z. El-Ashtoukhy, "Electrochemical Removal of Phenol from Oil Refinery Wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 711 – 716.
- [4] M. M. Heravi, M. V. Fard, Z. Faghihi, "Heteropoly acids-catalyzed organic reactions in water: doubly green reactions", *Green Chemistry Letters and Reviews*, 6 (2013) 282 – 300.
- [5] W. Jiang, D. Zheng, S. Xun, Y. Qin, Q. Lu, W. Zhu, H. Li, "Polyoxometalate-based ionic liquid supported on graphite carbon induced solvent-free ultra-deep oxidative desulfurization of model fuels", *Fuel*, 190 (2017) 1 – 9.
- [6] L. Zhang, L. Ning, Z. Zhang, S. Li, H. Yan, H. Pang, H. Ma, "Fabrication and electrochemical determination of l-cysteine of a composite film based on V-substituted polyoxometalates and Au@2Ag core-shell nanoparticles", *Sensors and Actuators B*, 221 (2015) 28 – 36.
- [7] M. M. Rahman, A. Khan, H. M. Marwani, A. M. Asiri, "Hydrazine sensor based on silver nanoparticle-decorated polyaniline tungstophosphate nanocomposite for use in environmental remediation", *Microchimica Acta*, 183 (2016) 1787 – 1796.
- [8] L.D. Nghiem, P. mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymere inclusion membranes (PIMs)", *Membrane Science*, 281 (2006) 7 – 41.
- [9] H. C. Visser, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, "Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion, and support", *Membrane science*, 107 (1995) 267 – 276.
- [10] F. Zhang, S. Gu, Y. Ding, Z. Zhang, L. Li, "A novel sensor based on electropolymerization of β -cyclodextrin and L-arginine on carbon paste electrode for determination of fluoroquinolones", *Analytica chimica acta*, 770 (2013) 53 – 61.
- [11] J. J. Wu, W. T. Wang, M. Wang, H. Liu, H. C. Pan, "Electrochemical Behavior and direct quantitative determination of tanshinone II A in Micro-emulsion", *Electrochemical Science*, 11 (2016) 5165 – 5179.
- [12] Z. László, A. Dombi, "Oxidation of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and reduction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in VUV-irradiated aqueous solutions", *Chemosphere*, 46 (2002) 491 – 494.
- [13] W. Xu, R. Lei, W. Cao, C. Guo, X. Zhang, S. Wang, " Voltammetric method using multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon Electrode for the determination of terbutaline sulfate in pork sample", *Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 3 (2013) 75 – 79.
- [14] Y. Liu, Z. Shen, K. Yokogawa, " Investigation of Preparation and Structures of Activated Carbon Nano-tubes", *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 1503 – 1512.
- [15] S. Shahrokhian, L. Fotouhi, "Carbon Paste Electrode Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotube/Cobalt Salophen for Sensitive Voltammetric Determination of Tryptophan", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123 (2007) 942 – 949.

- [16] H. E. S. Kara, "Redox mechanism of anticancer drug idarubicin and in-situ evaluation of interaction with DNA using an electrochemical biosensor", *Bioelectrochemistry*, 99 (2014) 17–23.
- [17] M. Zhang, H. Zhang, X. Zhai, X. Yang, H. Zhao, J. Wang, A. Dong, Z. Wang, "Application of β -cyclodextrin-reduced graphene oxide nanosheets for enhanced electrochemical sensing of the nitenpyram residue in real samples", *New Journal of Chemistry*, 41 (2017) 2169 – 2177.
- [18] S. Azhar Ali, A. Hassan, "Cyclic Voltammetric Study of Losartan Potassium", *Pure & Applied Chemistry*, 4 (2014) 128 – 136.
- [19] A. T. Buddanavar, S. T. Nandibewoor, "A simple and sensitive analytical tool for determination of ampyrone and its application in real sample analysis using carbon paste electrode", *Der Pharmacia Lettre*, 7 (2015) 383 – 391.
- [20] A. Shah, A. Rauf, A. Ullah, and al, "Electrochemical investigation of unexplored anthraquinones and their DNA binding", *Electrochemical Science and Engineering*, 3 (2013) 19 – 27.
- [21] V. C. Diculescu, J. A. P. Piedade, A. M. Oliveira-Brett, "Electrochemical behaviour of 2,8-dihydroxyadenine at a glassy carbon electrode", *Bioelectrochemistry*, 70 (2007) 141 – 146.
- [22] N. Aristov, A. Habekost, "Cyclic voltammetry-A versatile electrochemical method investigating electron transfer processes", *Chemical Education*, 3 (2015) 115 – 119.
- [23] A. Efeyan, W. C. Comb, D. M. Sabatini, "Nutrient Sensing Mechanisms and Pathways", *Nature*, 517 (2015) 302 – 310.
- [24] B. Adel, "Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON", Thèse de doctorat, Université d'ANNABA, 2015.
- [25] S. Zougar, S. Baali, N. Jaffrezic-Renault, R. Kherrat, "Gold electrode functionalized with tridodecylamine for impedimetric detection of Acid Orange 10", *Sensors & Transducers*, 27 (2014) 385 – 390.
- [26] S. Zougar, K. Morakchi, A. Zazoua, S. Saad, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault, "Characterization of ammonium ion-sensitive membranes in solution with electrochemical impedance spectroscopy", *Materials Science and Engineering: C*, 28 (2008) 1020 – 1023.
- [27] S. Zougar, O. Bechiri, S. Baali, R. Kherrat, M. Abbessi, N. Jaffrezic-Renault, N. Fertikh, "Development of an impedimetric sensor based on heteropolyanions with additional Nafion membrane", *Sensor letters*, 9 (2011) 2287 – 2290.
- [28] A. Imane, E. R. Mama, M. M. A. Aziz, M. Coulibaly, "Applications analytiques des films minces de mercure protégés par du fibrinogène pour la détermination du plomb et du cadmium dans des échantillons d'eaux usées et d'eaux de mer", *Afrique SCIENCE*, 2 (2006) 263 – 284.
- [29] J. V. Manwar, S. S. Vispute, D. D. Kumbhar, and al, "Response surface based optimization of system variables for liquid chromatographic analysis of candesartan cilexetil", *Taibah University for Science* 11 (2017) 159 – 172.
- [30] M. A. AL-Kamarany, M. EL Karbane, K. Ridouan, and al, "Transfer of drug dissolution testing by statistical approaches: Case study", *Saudi Pharmaceutica*, 20 (2012) 93 – 101.
- [31] A. Krastanov, Z. Alexieva, H. Yemendzhiev, "Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives", *Engineering in Life Sciences*, 13 (2013) 76 – 87.
- [32] J. Tramontina, G. Machado, D. S. Azambuja, C. M. S. Piatnicki, D. Samios, "Removal of Cd^{+2} from aqueous solutions onto polypyrrole coated reticulated vitreous carbon electrodes", *Materials Research*, 4 (2001) 195 – 200.

- [33] S. M. Musyoka, J. C. Ngila, B. Moodley, L. Petrik, A. Kindness, "Synthesis, characterization, and adsorption kinetic studies of ethylenediamine modified cellulose for removal of Cd and Pb", *Analytical Letters*, 44 (2011) 1925 – 1936.
- [34] P. V. Dadhaniya, A. M. Patel, M. P. Patel, R. G. Patel, "A new cationic poly [1-vinyl-3-ethyl imidazolium iodide], P (VEII) hydrogel for the effective removal of chromium (VI) from aqueous solution", *Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46 (2009) 447 – 454.
- [35] S. P. Verma, B. Sarkar, "Rhamnolipid based micellar-enhanced ultrafiltration for simultaneous removal of Cd (II) and phenolic compound from wastewater", *Chemical Engineering*, 319 (2017) 131 – 142.
- [36] P. Alam, M. Ali, R. Singh, S. Ahmad, F. Shakeel, "A validated HPLC method for estimation of cordifolioside A in *Tinospora cordifolia*, Miers and Marketed formulations", *Chromatographic Science*, 47 (2009) 910 – 913.
- [37] P. S. Jain, P. Thakre, A. J. Chaudhari, M. L. Chavhan, S. J. Surana, "Determination of azathioprine in bulk and pharmaceutical dosage form by HPTLC", *Pharmacy Bioallied Sciences*, 4 (2012) 318 – 321.
- [38] P. S. Jain, A. J. Chaudhari, S. A. Patel, Z. N. Patel, D. T. Patel, "Development and validation of the UV-spectrophotometric method for determination of terbinafine hydrochloride in bulk and in formulation", *Pharmaceutical Methods*, 2 (2011) 198 – 202.

Conclusion générale

Conclusion générale

La place prise par les capteurs électrochimiques, dans les méthodes analytiques modernes est de plus en plus importante. Parmi eux, les capteurs impédimétriques et ampérométriques connaissent un essor considérable depuis plusieurs années et leur développement est lié à l'émergence de besoins, sans cesse renouvelés, dans de nombreux domaines (santé, environnement, sécurité et industrie).

Ce travail de recherche portait sur l'élaboration de deux types de capteurs électrochimiques. Le premier capteur est à base de β -cyclodextrine et le second à base d'hétéropolyanions de type Dawson pour la détection du *m*-crésol en milieu aqueux.

Dans le premier chapitre de rappels bibliographiques, les crésols et les capteurs électrochimiques sont présentés dans une première partie, alors que les techniques physiques et électrochimiques de caractérisation font l'objet de second chapitre.

Dans le troisième chapitre, un capteur à *m*-crésol à base d'un complexe PVC+DOP/ β -CD a été élaboré. Dans un premier temps, ce complexe a été déposé sur la surface d'un semi-conducteur Si/SiO₂ de type P, la caractérisation avec la méthode capacitive C(V) de transducteur nu ainsi que la stabilisation de sa réponse ont été décrites. Ensuite, ce travail s'est penché sur la mesure de la sensibilité de transducteur Si/SiO₂ nu et modifié, dont la sensibilité de transducteur nu est de 47 mV/ unité de pH déterminée à partir de la courbe de la variation de potentiel de (-800 à 2200 mV) en fonction de la variation de pH (3 à 12). Ainsi une sensibilité de 30 mV/pH de transducteur modifié avec le complexe PVC+DOP/ β -CD est obtenue, ce qui confirme la fixation de la membrane sur la surface de semi-conducteur.

La seconde partie de ce travail a constitué à étudier l'effet de la concentration de *m*-crésol sur la réponse de capteur élaboré pour deux masses d'ionophore (8 et 10 mg), et les résultats obtenus pour ce système Si/SiO₂/PVC+DOP/ β -CD montrent que cette technique reste insuffisante pour caractériser les mécanismes complexes à l'interface; pour cela, on a déposé ce complexe PVC+DOP/ β -CD sur une électrode en platine, et la caractérisation a été faite par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude des performances de ce capteur nous a permis de déterminer la limite de détection qui égale à $1,79 \times 10^{-12}$ g/L avec une large gamme de détection de *m*-crésol allant de $1,79 \times 10^{-12}$ à $1,94 \times 10^{-2}$ g/L ainsi que la sensibilité ($140,81 \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), la sélectivité et la durée de vie (10 jours).

Dans le quatrième chapitre, un capteur ampérométrique à base d'HPA (H₆P₂W₁₂Mo₆O₆₂, 14H₂O) a été élaboré. Les mesures voltampérométriques ont été effectuées

Conclusion générale

dans un tampon phosphate salin (pH=7,4 ; 10 mM) en présence de 5 mM d'un couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, fonctionnant entre -400 mV et 700 mV, pour une vitesse de balayage de 100 mV/s. Les résultats obtenus montrent que la voltammétrie cyclique constitue une approche positive, particulièrement bien adaptée à l'étude membranaire utilisée pour la conception d'électrodes spécifiques. Les études de voltampérométrie cyclique indiquent clairement que le processus de détection de *m*-crésol est un transfert de charge contrôlé par la diffusion. La courbe de calibration du *m*-crésol obtenue par voltampérométrie cyclique présente une réponse linéaire dans le domaine de concentration qui s'étend de $1,79 \times 10^{-12}$ g/L à 1,94 g/L, avec un bon coefficient de corrélation (0,990) et une limite de détection de $2,05 \times 10^{-12}$ g/L. Ainsi une bonne sélectivité, une reproductibilité avec un écart-type relatif de 6%, et une durée de vie de trois semaines.

Les photographies prises par microscopie électronique à balayage et microscope optique de la surface des électrodes modifiées avec les deux ionophores avant et après immersion dans la solution d'analyte révèle que la morphologie de la surface des membranes exposées à la solution de *m*-crésol a été changée. Cette observation indique une forte association entre les molécules d'ionophores et celle d'analyte. Il est important de souligner aussi que l'ajout d'une couche de membrane additionnelle à base de Nafion sur la membrane à base de β -cyclodextrine a amélioré la sensibilité et la sélectivité de notre capteur impédimétrique.

En résumé, cette thèse a fait intervenir la conception de deux capteurs électrochimiques basés sur une détection par spectroscopie d'impédance électrochimique et par voltammétrie cyclique. Ces deux techniques ont une sensibilité suffisante pour pouvoir détecter les phénomènes de reconnaissance impliquant (β -CD et HPA) et la détection de l'espèce cible à la surface de l'électrode, de pouvoir étudier le mécanisme réactionnel au niveau de l'électrode modifiée et de concevoir des capteurs des polluants organiques comme le *m*-crésol.

Perspectives

PERSPECTIVES

En perspective de ce travail, Il serait intéressant par la suite de tester ces dispositifs en milieux réels, afin de ne pas être limitée. De plus, notre objectif futur est leur développement et l'intégration en parallèle des capteurs dans des cellules microfluidiques, ce qui permettra une réduction en temps remarquable (de plusieurs jours à quelques dizaines de minutes), et la réduction de volume pour minimiser l'usage des réactifs. Cela nous permettra aussi de se rapprocher des réactions telles qu'elles se font en environnement (rejets industriels...). La microfluidique est un domaine en pleine expansion aussi bien au niveau académique qu'industriel.

Communications

Le travail présenté a été réalisé dans l'équipe (Bio) capteurs, Pile à combustible et Corrosion du Laboratoire de Génie de L'environnement de ANNABA. Ce travail a donné lieu aux communications suivantes :

Publication

Electrochemical sensor based on β -cyclodextrin incorporating ion-sensitive membrane for determination of *m*-cresol, **R. Lamari, S. Zougar, I. Ghodbane et R. Kherrat**, Journal of Res Chem Intermed 42 (2016) 7977-7990.

Communication orale

Elaboration et caractérisation d'une membrane polymérique pour la détection de l'acide orange 10, **R. Lamari, S. Zougar et R. Kherrat**, 5^{ème} Séminaire National sur les Polymères (SNP-5), Université de Béjaia (ALGÉRIE) de 28 à 29 Octobre 2015.

Communications par poster

Etude des interférents d'un capteur impédimétrique à base de β -cyclodextrine destinée à la détection du *m*-crésol, **R. Lamari, S. Zougar et R. Kherrat**, Conférence Nationale sur la pollution et déchets industriels <<CNPDI>>, Université de Skikda les 04 et 05 Juin 2014.

Electrochemical characterisation of EIS sensor functionalized with β -cyclodextrin for the detection of *m*-cresol, **R. Lamari, S. Zougar et R. Kherrat**, 9^{èmes} journées Maghreb-Europe MADICA-2014 sur Matériaux et applications aux dispositifs et capteurs, Mahdia (TUNISIE) de 05 à 07 novembre 2014.
