



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Année 2010

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

THEME

*CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE
ELECTROCHIMIQUE DE L'ELECTRODE EN PLATINE MODIFIEE PAR
UNE MEMBRANE POLYMERIQUE DESTINEE À LA DETECTION
IONIQUE*

OPTION :

CHIMIE PHYSIQUE

PAR :

Mme MORAKCHI Karima

Directeur	: R. KHERRAT	Professeur	Université Annaba
Président	: L. TIFOUTI	Professeur	Université Annaba
Examineur	: M.L. HAMLAOUI	Maître de conférences	Université Annaba
Examineur	: A. ERRACHID	Professeur	Université Lyon
Examineur	: M. BENOUNIS	Maître de conférences	Université Khenchla
Examineur	: M.S. MEDJRAM	Professeur	Université Skikda

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie des procédés université de Annaba.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur Rochdi. KHERRAT professeur en chimie pour avoir assuré l'encadrement de ce travail pendant quatre années. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé avec patience, une compétence et disponibilité constantes.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance au professeur L.TIFOUTI pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance.

Je remercie très vivement Messieurs M. Benounis maitre de conférence à l'université de Khenchla, A.Errachid professeur à l'université claud bernard de Lyon M.S.Medjram professeur à l'université de Skikda, M.L.Hamlaoui maitre de conférence à l'université de Annaba, d'avoir accepter d'examiner ce mémoire et de participer à ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à madame Saida ZOUGAR.

Le soutien de mon mari à contribuer à me faire avancer ; d'avoir cru en moi et m'avoir toujours encouragé dans mes démarches.

Enfin, que toutes les personnes, que mon passage dans leurs laboratoires m'a donné la chance de les connaître, trouvent ici ma reconnaissance pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont apporté.

RESUME

L'intérêt porté aux capteurs ne cesse de croître, stimulé par leurs nombreuses applications et la modification d'électrode est à l'origine de l'intérêt qui a été porté à ces systèmes dès le début des années 80.

L'objectif de ce travail est double, dans un premier temps nous avons procédé à la fonctionnalisation de l'électrode de platine modifiée par le dépôt d'une membrane polymérique incorporant à chaque fois un ionophore spécifique à l'ion détecté à savoir zéolithe pour l'ammonium, calix[4]arène pour le cadmium et l'EDTA pour les ions mercurique ; L'électrode modifiée est ensuite caractérisée par la spectroscopie d'impédance électrochimique qui implique le transfert de charge au niveau de la surface métallique conductrice (platine). La voltampérométrie cyclique vient confirmer les phénomènes interfaciaux liés au courant capacitif produit par la double couche électrique.

Toutefois la comparaison entre les courbes simulées et les réponses électrochimiques obtenues expérimentalement permet d'évaluer certains paramètres spécifiques tel que la linéarité, la sensibilité, limite de détection ...

L'électrochimie offre une approche prometteuse dans le domaine de la protection contre la corrosion, le second volet de cette thèse s'est porté sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de deux inhibiteurs Hydrogale 593 et Hydrogale 693 dans un milieu neutre par l'application de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il s'agit cependant de décrire les phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte (eau de refroidissement).

Nous avons essayé d'une part de contribuer à une meilleure compréhension des réactions de transfert de charge dans l'environnement et d'autre part l'accroissement des connaissances dans le domaine d'analyse in situ qui nécessite des efforts de recherche privilégiant à la fois le développement de nouvelles méthodologies .

Mots clés : membrane, capteur, ionophore, spectroscopie d'impédance électrochimique, inhibiteurs.

ABSTRACT

The interest in sensors continues to grow, stimulated by their numerous applications and modified electrode is the source of the interest that has been brought to the system of the early 80s.

The main of this work is twofold, first time we conducted the functionalization of platinum electrodes modified by depositing a polymeric membrane incorporating every faith an ionophore specific ion detected namely zeolite for ammonium, calix [4] arene for cadmium and EDTA for mercuric ions, the modified electrode is subsequently characterized by electrochemical impedance spectroscopy, which involves the charge transfer at the metal surface conductive (platinum). The cyclic voltammetry confirms the interfacial phenomena related to the capacitive current produced by the electrical double layer.

However the comparison between simulated curves and electrochemical responses obtained experimentally used to evaluate some specific parameters such as linearity, sensitivity, limit of detection.

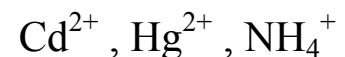
Electrochemistry offers a promising approach in the field of protection against corrosion, the second part of this thesis has focused on evaluating the effectiveness of two inhibitory Hydrogale 593 and Hydrogale 693 in a neutral medium by the application of electrochemical impedance spectroscopy. However, these describe the phenomena occurring at the interface metal / electrolyte (water cooling).

We tried first to contribute to a better understanding of the reactions of charge transfer in the environment and secondly The growth of knowledge in the field of in situ analysis requires research efforts focus on the After the development of new methodologies.

Key-words : membrane, sensor, ionophore, electrochemical impedance spectroscopy inhibitors.

ملخص

إن أهمية إستعمال اللواقط في تزايد مستمر لتحفزها على العديد من التطبيقات ،و التعديل الكهربائي هو مصدر الإهتمام الذي قد عرضت على النظام منذ أوائل الثمانينات. الهدف من هذا العمل هو تشغيل قطب كهربائي من نوع البلاتين (PT) و تعديله بإيداع غشاء يحتوي على مادة عضوية مشكّلة ، بهدف الكشف على بعض من الأيونات منها



ولقد تم إستعمال المقاومة الكهروكيميائية للتأكيد من بنية الظواهر المعلقة بالسعة الحالية التي تنتجها طبقة مزدوجة كهربائية . و ثم التأكد من تلك الظواهر بإستعمال تقنية فولط متري . وتبقى المقارنة بين المنحنيات بالمحاكاة والردود التي تم الحصول عليها تجريبيا محددة ببعض النقاط .

توفر المقاومة الكهروكيميائية نهجا واعدا في مجال الحماية ضد التآكل ، إذ ركزنا في الجزء الثاني على تقييم فعالية مواد تجارية ضد التآكل : هيدروقال 593 و هيدروقال 693 في وسط محايد بوصف الظواهر التي تحدث بين المعدن / المنحل . بذلك نكون قد حاولنا التوصل إلى فهم الظواهر الناتجة عن احتكاك المعادن بالوسط الخارجي . علما أن نمو المعرفة في مجال التحليل يتطلب بذل جهودا في البحث و التركيز في وضع منهجيات جديدة .

الكلمات الرئيسية : غشاء ، المقاومة الكهروكيميائية، اللواقط ، مواد ضد التآكل .

SOMMAIRE

Introduction	2
Chapitre I : Aspect physico-chimique des interactions entre un solide et un cation	6
I.1 : Modèle d'immobilisation des cations par une surface.....	6
I.1.1 : Modèles de complexion de surfaces.....	6
I.1.2 : Description du modèle physico-chimique.....	6
I.1.2.1 : Le modèle de Gouy-Chapman.....	7
I.1.2.2 : Le modèle de Stern.....	7
I.1.2.3 : Le modèle triple couche.....	7
I.2 : Mécanisme d'interaction entre un solide et un cation.....	8
I.2.1 : Adsorption.....	9
I.2.1.1 : adsorption non spécifique.....	9
I.2.1.2 : Adsorption spécifique.....	10
I.2.1.3 : Echange ionique	10
I.2.1.4 : précipitation.....	11
Conclusion.....	12
Références bibliographiques	13
Chapitre II : Principe et théorie de base de l'électrochimie.....	16
II.1 : Interface électrode /électrolytes.....	16
II.2 : Courant dans un électrolyte.....	17
a- Courant faradique.....	18
b- Courant capacitif.....	18
II.3 : Méthodes électrochimiques transitoires.....	19
II.3.1 : Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	19
a- Calcul de l'impédance faradique.....	22
b- Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance	22
II.4 : Voltampérométrie.....	22
II.4.1 : Système rapide.....	25
II.4.2 : Système lents.....	26
II.4.3 : Système quasi-rapide.....	26

II.5 : Voltampérométrie sur électrodes dites modifiées.....	27
a- Electrodes modifiées par dépôt d'une monocouche d'espèce lectroactive.....	28
b- Electrode modifiée par un film polymère.....	28
Conclusion	29
Références bibliographiques	30
Chapitre III : Surveillance des écosystèmes aquatiques	33
III.1 : Origine des polluants du milieu aquatique.....	33
III.1.1 : Métaux lourds.....	33
a- Les réactions de complexation-dissociation.....	34
b- Les réactions de précipitation-solubilisation.....	34
c- Les réactions photochimiques.....	34
d- Les réactions biologiques.....	35
III.1.2 : Les pollutions aux pesticides.....	35
III.2 : Méthodes analytiques destinées au contrôle de la qualité d'eau.....	36
III-2-1 : Techniques.....	36
III-2-2 : Capteurs (bio) chimiques.....	37
III-2-2-1 : Principe chemFETS.....	37
III-2-2-2 : Transducteurs électrochimiques.....	38
a- Les capteurs potentiométriques.....	39
b- Les capteurs ampérométriques.....	39
c- Les capteurs conductimétriques.....	39
d- Les capteurs à fibres optiques.....	39
III.2.2.3 : Principe d'un biocapteur.....	41
Conclusion.....	43
Références bibliographiques	44
Chapitre IV : Réalisation et résultats	46
IV.1 : Procédure expérimentale.....	46
IV.1.1 : Elaboration de l'électrode modifiée.....	46
a- Protocole de la mise au point de la membrane.....	46
b - Dépôt à la microgoutte.....	47

IV.1.2 : Présentation des polymères.....	47
IV.1.3 : Description du dispositif expérimental.....	51
Références bibliographiques.....	55
IV.2 : Caractérisation analytique des membranes.....	56
IV.2.1 : Préparation de la membrane et choix de l'ionophore.....	56
IV.2.2 : Effet de la tension de polarisation.....	59
IV.2.3 : Essai à blanc.....	60
IV.2.4 : Analyse des spectres d'impédance.....	62
IV.2.4.1 : Sensibilité.....	63
IV.2.4.2 : Limite de détection.....	68
IV.2.4.3 : Détermination du taux de recouvrement de l'électrode de platine.....	70
IV.2.4.4 : Reproductibilité	71
IV.2.4.5 : Durée de vie.....	71
IV.2.5 : Essai de voltamperometrie cyclique.....	72
IV.2.5.1 : Essai à blanc.....	72
IV.2.5.2 : Influence de la vitesse de balayage.....	74
Conclusion.....	78
Références bibliographiques.....	79
Chapitre V : La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion	
V.1 : Corrosion et protection.....	82
V.1.1 : Inhibiteurs de corrosion.....	82
V.1.2 : Inhibiteurs pour circuit de refroidissement.....	83
V.1.3 : Caractérisation de l'efficacité d'un inhibiteur	84
V.1.3.1 : Inhibition par passivation.....	84
V.1.3.2 : Inhibition par précipitation.....	85
V.1.4 : Caractérisation de l'efficacité d'un inhibiteur.....	86
V.2 : Evaluation de la corrosion par étude électrochimique.....	86
V.2.1 : Le mode d'actions des inhibiteurs.....	86
a- Adsorption simple.....	87
b- formation d'un film tridimensionnel.....	87
V.3 : Mesures électrochimiques.....	88

V.3.1 : Evolution du potentiel libre.....	88
V.4 : Conditions expérimentales.....	88
V.4.1 : Influence de la concentration en inhibiteur.....	89
Conclusion.....	94
Références bibliographiques.....	95
Conclusion Générale.....	98
Annexes.....	101

LISTE DES TABLEAUX

	Tableaux	Titres	Pages
CHAPITRE III	Tableau I	Principale techniques d'analyse chimique pour le contrôle de la qualité d'eau.	36
	Tableau II	Avantages et inconvénient des chemFETS	38
CHAPITRE IV.1	Tableau I	Récapitulatif de tous les réactifs nécessaires à cette étude	46
	Tableau II	Résumé de la situation, des avantages et inconvénient des capteurs utilisant les polymères	50
CHAPITRE IV.2	Tableau I	Taux de recouvrement calculés à partir des valeurs de simulation	71
CHAPITRE V	Tableau I	Paramètres de simulation obtenus au potentiel d'abandon	91

LISTE DES FIGURES

	Figures	Titres	Pages
CHAPITRE I	Fig. 1	Modèle triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmholtz	8
CHAPITRE II	Fig. 1	Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.	16
	Fig. 2	Programmation du potentiel au cours du temps lors des mesures d'impédances	20
	Fig. 3	Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist	21
	Fig. 4	Variation du courant en fonction du temps.	23
	Fig. 5	Allure d'un voltampogramme	23
	Fig. 6	Variation du potentiel en fonction du temps	23
	Fig. 7	Système rapide	25
	Fig. 8	Système lents	26
	Fig. 9	Système quasi-rapide	27
CHAPITRE III	Fig. 1	Interactions subies par les métaux au cours de leur transport en milieu aquatique	35
	Fig. 2	Capteur chimique chemFET	37
	Fig. 3	Capteurs chimiques et leurs segmentations technologiques	40
	Fig. 4	Schéma du fonctionnement d'un biocapteur	41
CHAPITRE IV.1	Fig. 1	Montage expérimental	51

CHAPITRE IV.2	Fig. 1	Origine du terme « calixarène » appliqué aux oligomères de A. Zinke	58
	Fig. 2	Différentes représentations du p-tert-butylcalix[4]arène	59
	Fig. 3	Optimisation de la tension de polarisation $0V$, $-0,2mV$, $-0,3mV$ Fréquence $100kHz - 100mHz$. Electrolyte support $NaCl$, $pH \approx 6$	60
	Fig. 4	(a) digramme de Bode platine nu et électrode modifiée avec EDTA (b) Nyquist Z platine nu et électrode modifiée avec zeolithe (c) Nyquist Z platine nu et électrode modifiée avec calix [4]arène	61
	Fig. 5	Circuit équivalent simple	62
	Fig. 6	Spectre d'impédance avant et après l'injection de NH_4^+ à différentes concentrations : électrolyte support NH_4Cl , $pH \approx 6$	64
	Fig. 7	Evolution des spectres d'impédance de $Hg(II)$ à différentes concentrations, $pH \approx 6$ électrolyte support à $0,1M$	65
	Fig. 8	Réponse de l'électrode modifiée vis-à-vis de l'ion Hg^{2+} et Cd^{2+} électrolyte support $NaCl$ $0,1M$ $pH \approx 6$.	66
	Fig. 9	Evolution des spectres d'impédance de l'ion $Cd(II)$ à différentes concentrations. Electrolyte support KNO_3 $0,1M$, $pH \approx 6,7$	67
	Fig. 10	La variation du logarithme du module Z/Z_0 en fonction des différentes Concentrations de l'ion Cd^{++}	67
	Fig. 11	Variation de la résistance de transfert en fonction du $\log[NH_4^+]$	68

CHAPITRE IV.2	Fig. 12	Variation de la résistance de transfert en fonction du $p[Hg^{2+}]$	69
	Fig. 13	Variation de la résistance de transfert en fonction de $\log[Cd^{2+}]$.	70
	Fig. 14	(a) : profil de la variation du potentiel en fonction du temps (b) : variation du courant en fonction du temps	72
	Fig. 15	Comparaison du voltamogramme à 0,1M de NaCl :(a) platine nu, (b) electrode modifiée avec EDTA destinée à la détection de l'ion $Hg(II)$.	73
	Fig. 16	Comparaison du voltamogramme à 0,1M de NaCl d'une électrode modifiée avec ionophore (calix) et sans ionophore destinée à la détection de l'ion $Cd(II)$	73
	Fig. 17	voltamogramme du platine nu immergé dans une solution de KNO_3 0,1M à différente vitesse de balayage	75
	Fig. 18	voltamogrammes de l'électrode modifiée à différentes concentrations de l'ion $Cd(II)$.électrolyte support 0,1M $pH \approx 6,7$; vitesse de balayage $100mV/s$	75
	Fig. 19	Intégration de l'intensité de courant en fonction du temps	76
	Fig. 20	Variation du courant en fonction de différentes concentrations de l'ion $Cd(II)$	77
CHAPITRE V	Fig. 1	Dispositif expérimental (montage à trois électrodes)	89
	Fig. 2	Diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist Z au potentiel d'abandon, temps d'immersion 1 h (a) Hydrogale 593 (b) Hydrogale 693	89
	Fig. 3	Circuit électrique permettant la modélisation des specters d'impédance	90
	Fig. 4	Variation de la résistance de polarisation en la concentration en inhibiteur	92
	Fig. 5	Effet de la concentration en inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice	92

Listes des symboles et abréviations

A : Aire de l'électrode

C : Capacité

C : Concentration de l'espèce en solution

C_{dl} : Capacité double couche

ChemFET : Chemical field effect transistor

C_{Ox} : Concentrations des espèces Ox en solution

C_{Ox}^* : Concentrations de Ox à la surface de l'électrode

C_{Red}^* : Concentrations de Red à la surface de l'électrode

C_{Red} : Concentrations des espèces réduites en solution

CEE : Circuit électrique équivalent

CME ; Concentration minimale efficace

CPE : Éléments à phase constante

D : Coefficient de diffusion

DOP : dioctylphthalate

E_0 : Potentiel standard

ENH : Électrode Normale à Hydrogène

ECS Électrode de référence au calomel

E_{eq} : Potentiel d'équilibre

$E_{1/2}$: Potentiel de demi vague

E_p : Potentiel de pic

EDTA : Etylene diamine tetracétique

f : Fréquence

F : Constante de Faraday

I : Intensité du courant

I_c : Courant capacitif

I_f : Courant faradique

IES : Impedance electrochemical spectroscopy

ISE : Ion sensitive electrode

j : Nombre complexe

j : Densité du Courant

j^0 : Densité de courant d'échange à l'équilibre

K_{sp} Appelée produit de solubilité

K_a Vitesse caractéristique du processus d'oxydation

K_c : Vitesse caractéristique du processus de réduction

MS : Spectroscopie de masse

n : Nombre d'électron

N_{ox} : Nombres de mole produites

N_{red} : Nombres de mole consommées

Ox : Forme oxydante

PEH : Plan externe de Helmholtz

PIH : Plan interne de Helmholtz

Pt : Platine

PVC : Chlorure de polyvinyle

Q : Charge électrique totale

Q_c : Charges capacitatives

Q_{dl} : Charge surfacique

Q_f : Charges faradiques

R : Constante des gaz parfaits

R_p : Résistance de transfert de charge

R_s : Résistance d'électrolyte

R_{ic} : Résistance de transfert de charge

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

T : Température absolue

THF : tétrahydrofuranne

V : Vitesse de balayage

Z : Impédance

$|Z|$: Module

Z_{CPE} : Élément à phase constante

Z_{img} : Impédance imaginaire

Z_{re} : Impédance réelle

α : Déphasage

η : Surpotentiel

φ : Déphasage

ε : Efficacité inhibitrice

η : Nombres d'électrons échangés

θ : Taux de recouvrement

t : Temps

τ : Taux d'inhibition

u : Mesure de la corrosion

v : Vitesse de balayage

ω : Pulsation

$\chi(\sigma.t)$: Fonction de E

ψ : Fonction tabulée

INTRODUCTION

INTRODUCTION

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

Bien que certaines techniques spectroscopiques soient performantes pour le dosage des métaux lourds dans les eaux naturelles ou usées, elles sont mal adaptées pour des analyses sur site. Par ailleurs, ce type d'instrumentation a un coût élevé et nécessite une maintenance importante. La recherche s'est donc axée sur le développement de capteurs sensibles, facilement transportables et peu coûteux.

Depuis une trentaine d'années, ils font face à l'avènement des capteurs chimiques. Appelés plus couramment micro capteurs. Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal (bio)chimique en un signal électrique facilement exploitable. Ils sont pour la plupart issus des techniques de la microélectronique. Ils sont en général constitués d'une partie sélective (couche sensible), et d'un système transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment le traitement électrique des signaux.

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte ; toutefois la modification d'électrode permet de doter la surface conductrice ou semi-conductrice de propriétés électrochimiques ou chimiques particulières telles que des propriétés complexantes, électrochromes, photochimiques ou électroniques.

L'étude des transferts d'ions métalliques à l'interface d'électrode modifiée représente une base intéressante pour le développement de capteurs électrochimiques. A cet effet, l'objectif de la manipulation de surface est le développement de capteurs, le plus souvent miniaturisables, grâce à l'apport de propriétés remarquables de reconnaissance et de complexation ou simplement

d'accélération du transfert d'électron, d'espèces organiques, inorganiques ou biologiques. Les multiples fonctionnalisations pouvant être pour de telles électrodes modifiées donnent lieu à de nombreuses applications.

La finalité de ce travail est la fonctionnalisation des électrodes modifiée par le dépôt des membranes polymériques destinées à la détection ioniques et leur caractérisation par les méthodes électrochimiques transitoires.

Toutefois, nous étudierons l'application de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans le domaine de la prévention de problème de pollution et de la protection contre la corrosion. En effet, la technologie électrochimique peut intervenir dans le cadre de la modification de procédés existants et du développement de nouveaux procédés ou produits ayant des effets moins nocifs sur l'environnement.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres dans lesquels sont présentées Successivement.

Le premier chapitre présente l'aspect physico-chimique des interactions entre un solide et un cation et la description des différents modèles théoriques relative aux phénomènes d'interface décrivant les propriétés électriques de la double couche. Nous présenterons dans un deuxième chapitre les principes fondamentaux de l'électrochimie, à travers les principales réactions se produisant aux interfaces. Nous aborderons également les différentes méthodes de caractérisation des électrodes (spectroscopie d'impédance électrochimique – voltampérométrie cyclique).

Dans le troisième chapitre, une étude bibliographique s'attachera à souligner l'importance des milieux aquatiques ainsi que leur sensibilité à la pollution. Les différents outils d'analyse disponible à l'heure actuelle seront présentés avant de dresser un état d'art dans le domaine des capteurs. Ensuite, à travers un quatrième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus, tout d'abord nous montrerons les différentes étapes de la fonctionnalisation y compris le protocole de la préparation de la membrane et la description du dispositif expérimentale ensuite nous présenterons les différentes techniques de caractérisation analytique par analyse des spectres d'impédance et les voltampérogramme.

Après avoir montré la faisabilité de la caractérisation des électrodes modifiée par la technique non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique) nous avons initié pour l'application de cette méthode électrochimique dans le domaine de

corrosion. A cet effet, Un cinquième chapitre est consacré à l'application de cette technique dans l'étude de l'efficacité inhibitrice de deux inhibiteurs (hydrogale 593, hydrogale 693) et leurs mécanismes d'action dans le processus de protection contre la corrosion.

En dernier lieu, les conclusions ainsi que les nouvelles perspectives de recherche achèveront ce travail.

CHAPITRE I : ASPECT PHYSICO-CHIMIQUE DES INTERACTIONS ENTRE UN SOLIDE ET UN CATION

CHAPITRE I : ASPECT PHYSICO-CHIMIQUE DES INTERACTIONS ENTRE UN SOLIDE ET UN CATION

I.1 : MODELE D'IMMOBILISATION DES CATIONS PAR UNE SURFACE

Une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse constitue un système biphasé. Les deux phases en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges. Ces échanges mettent en jeu des réactions physiques ou chimiques, et peuvent être décrits par différents modèles. L'objectif de ce paragraphe est de présenter les différents phénomènes pouvant s'opérer à l'interface solide/ électrolyte.

Deux types de modèles mécanistiques complémentaires permettent de décrire la fixation d'ions sur une surface chargée : le modèle de complexation de surface [1] et le modèle de la double couche électrique.

I.1.1 : MODELES DE COMPLEXION DE SURFACES

D'après Alloway [1] les cations métalliques et les groupes fonctionnels de la surface solide peuvent interagir selon trois modes pour former :

- un complexe de surface de sphère interne : l'ion ou la molécule adsorbé est en contact direct avec les groupes fonctionnels de surfaces.
- un complexe de surface de sphère externe : une ou plusieurs molécules d'eau s'interposent entre l'ion et les groupes fonctionnels.
- une nuée d'ions diffus : l'ion hydraté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel de la surface chargée, mais neutralise une charge de signe opposé appartenant à La surface adsorbante.

I.1.2 : DESCRIPTION DU MODELE PHYSICO-CHIMIQUE

Les charges électriques fixes et variables des solides engendrent des propriétés électrostatiques. L'interface solide liquide. Ces charges sont compensées par un « nuage d'ions » en solution, nommé double couche, qui se Développe à proximité de la surface chargée. Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour la décrire.

I.1.2.1 : LE MODELE DE GOUY-CHAPMAN

La théorie de la double couche électrique a été proposée initialement par Gouy et Chapman en 1910. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse possédant des propriétés différentes de celles de la solution et qui, au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), récupère les propriétés de la solution électrolytique (potentiel nul, concentrations en ions identiques à celles de la solution). Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec la solution. Dans ce modèle, les ions sont assimilés à des charges ponctuelles et la charge électrique se trouve uniformément répartie en surface du solide. Cette théorie ne tient pas compte du nombre limité de sites d'échange imposé par les données cristallographiques[2].

I.1.2.2 : LE MODELE DE STERN

Ce modèle a été introduit en 1924. L'interface solide solution se décompose alors en deux parties. La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur « d » matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions. La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern [2].

I.1.2.3 : LE MODELE TRIPLE COUCHE

Dans ce modèle, introduit en 1947, la couche de Stern est elle-même subdivisée en deux parties (figure .1). La première est située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation

(complexes de sphère interne ; Le centre de ces ions est localisé au niveau du *PIH* . La deuxième partie est comprise entre le *PIH* et le plan externe de Helmholtz (*PEH*), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques [2].

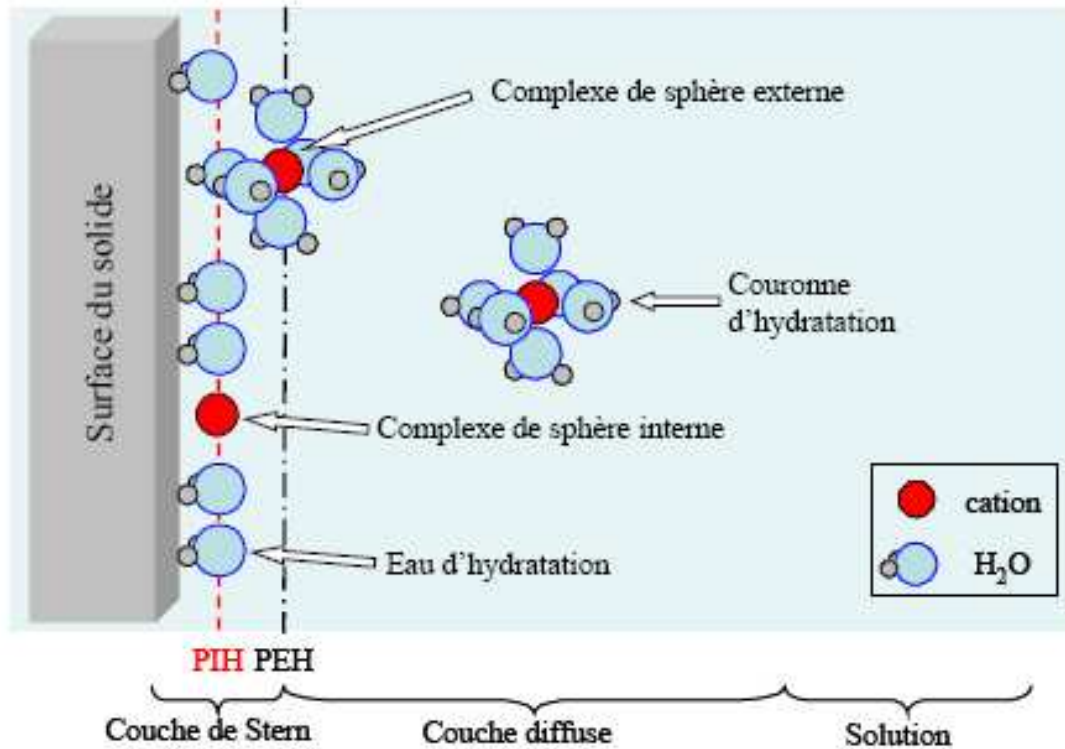


Fig.1 : Modèle triple couche. *PIH* et *PEH* désignant respectivement le plan interne et Le plan externe de Helmholtz.

I.2: MECANISME D'INTERACTION ENTRE UN SOLIDE ET UN CATION

Plusieurs phénomènes physico-chimiques interviennent au cours des transferts des éléments traces de la phase liquide vers la phase solide ou inversement : l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique et la précipitation. Ces processus physico-chimiques de rétention peuvent intervenir simultanément, avec une plus ou moins grande importance sur l'interaction totale entre les cations métalliques et la phase solide.

I.2.1 : ADSORPTION

De manière générale, l'adsorption se définit comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance ,l'interface entre deux phases contiguës, selon un arrangement en deux dimensions [3] .

Selon les liaisons chimiques mises en jeu deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique

I.2.1.1 : ADSORPTION NON SPECIFIQUE

L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption ou abusivement « échange ionique » [4, 5], peut être dissociée en deux phénomènes : la complèxation surfacique de sphère externe et l'adsorption physique non spécifique. Cette complèxation, également nommée adsorption physique spécifique, a lieu dans la couche externe de Helmholtz (*PEH*). Les sites de surface du solide et les cations métalliques sont séparés par la sphère d'hydratation qui accompagne ces derniers. Les interactions de type (Van der Waals) prédominent. Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique). La surface est sélective vis-à-vis des cations qu'elle fixe par physisorption. L'affinité du cation pour les sites de surface est fonction de plusieurs facteurs : la charge, le rayon hydraté et la spéciation du cation, et surtout la nature des sites de surface du solide.

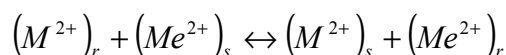
L'adsorption physique non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre ions) situés dans la couche diffuse. Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont généralement désignés comme des ions indifférents ,Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation métallique et la charge surfacique de la particule solide [6]. Dans la couche diffuse, la distribution des contre ions et des co-ions est déterminée à La fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique.

I.2.1.2 : ADSORPTION SPECIFIQUE

L'adsorption spécifique est assimilable à la formation d'un complexe de sphère interne, c'est à dire que le soluté et les sites de surface sont en contact direct (sans molécule d'eau interposée). Cette adsorption a lieu généralement dans la couche interne de Helmholtz (*PIH*), Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifiques) ; on parle alors de chimisorption. L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargées négativement [5].

I.2.1.3 : ECHANGE IONIQUE

L'échange ionique constitue un cas particulier de l'adsorption. Une réaction d'échange ionique est, selon la définition de Sposito [3], le remplacement d'un ion adsorbé par un ion de la solution. Elle peut être schématisée par l'équilibre suivant :



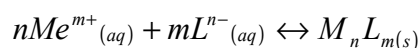
Avec $(M^{2+})_r$ et $(Me^{2+})_r$ les ions retenus à La surface du solide et $(M^{2+})_s$ et $(Me^{2+})_s$ les ions en solution.

L'échange ionique est un phénomène de surface qui est par nature stoechiométrique [7], isoionique ou hétérocinétique [8], et pouvant impliquer des réactions de physisorption mais également de chimiosmotique [3]. Le terme échange ionique est très souvent utilisé pour définir un mécanisme de substitution [9,10,11,12,13]. Si l'on s'en tient aux définitions, cette association est incorrecte. En effet, même si les deux mécanismes peuvent être décrits par le même équilibre, les réactions ne sont pas localisées au même endroit. Un échange ionique implique un échange entre un ion en solution et un ion de surface, alors qu'une substitution décrit un échange entre un ion de surface et un atome situé sur son site cristallographique dans le solide.

I.2.1.4 : PRECIPITATION

La précipitation est considérée comme le phénomène le plus important, après l'adsorption, parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides. Elle conduit à la formation d'une phase tridimensionnelle.

La précipitation, l'inverse de la dissolution, correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide selon l'équilibre général :



Cet équilibre de précipitation est régi par une constante d'équilibre thermodynamique K_{sp} appelée produit de solubilité. Dans le cas de la précipitation d'une espèce

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

il s'exprime sous la forme : $K_{sp} = (Me^{m+})^n (L^{n-})^m$

Où **Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.** et (L) représentent les activités des espèces dans la phase liquide et n et m leurs stoechiométries respectives.

Pour une faible concentration en cations adsorbés, l'adsorption est le mécanisme prédominant. Lorsque la concentration en cations adsorbés augmente, la concentration de complexe de surface et la fraction molaire de précipité de surface augmentent jusqu'à ce que les sites de surface soient saturés. La précipitation de surface devient alors le mécanisme de fixation prépondérant. La contribution de la précipitation de surface à l'ensemble des modes de fixation augmente quand le rapport (particules adsorbées / sites d'adsorption) augmente.

Contrairement au cas précédent, l'interface minéral - soluté n'est plus fixe ; c'est une zone d'échange pour les ions de la nouvelle phase et ceux du minéral. Ceci permet la précipitation de surface à partir de solutions sous-saturées [2].

CONCLUSION

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs : propriétés électroniques du solide, adsorption,..... On appelle double couche électrique, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimiques des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable.

Dans le chapitre II on élucidera les principaux facteurs influençant le comportement électrique d'une interface et la modélisation des circuits équivalent.

REFERENCES

- [1] Alloway. B.J « Heavy metals in soils ». London, Blackie Academic and Professional, 368.1995.
- [2] Marchat.D « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique- Etude cinétique et thermodynamique ».Thèse de doctorat Université de Limoge 2005.
- [3] Sposito.G. « The chemistry of soils ». New York - Oxford, Oxford University Press, 269.1989.
- [4] Blanchard. C. "Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants Inorganiques dans les sols pollués". Thèse de doctorat, INSA de Lyon.2000.
- [5] Delmas-Gadras .C . « Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier ». Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.2000.
- [6] Fevrier.L. « Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépt fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire". Thèse de doctorat, INSA de Lyon.2001.
- [7] Helfferich.F. « Diffusion coefficients in ion exchangers ». « Ion Exchange ». Inc Dover publications. New York, McGraw-Hill: 299-319.1962.
- [8] Neuman.W.F and Neuman.M.W (1953). « The nature of the mineral phase of bone ». Chemical Reviews, 53: 1-45. 1953.
- [9] JeanJean.J, Vincent .U and Fedoroff .M . « Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite Induced by Sorption of Cadmium Ions ». Journal of Solid State Chemistry, 108: 68-72.1994.
- [10] Mandjiny.S, Zouboulis.A and Matis.K.A. « Removal of cadmium from dilute solutions by Hydroxyapatite. I. Sorption studies ». Separation Science and Technology, 30: 2963-2978.1995.

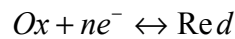
- [11] Suzuki.T, Ishigaki.K and Miyake.M. « Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 3.-Exchange characteristics of lead ions (Pb^{2+}) ». Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions, 80: 3157- 3165.1984.
- [12] Takeuchi.Y and Arai .H « Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder ». Journal of Chemical Engineering of Japan, 23: 75-80.1990.
- [13] Toulhoat.N, Potocek.V, Neskovic.C, Fedoroff.M, Jeanjean.J and Vincent .U « Perspectives for the study of the diffusion of radionuclides into minerals using the nuclear microprobe techniques ». Radiochimica Acta, 74: 257-262.1996.

CHAPITRE II : PRINCIPE ET THEORIE DE BASE DE L'ELECTROCHIMIE

CHAPITRE II : PRINCIPE ET THEORIE DE BASE DE L'ELECTROCHIMIE

II.1 : INTERFACE ELECTRODE/ELECTROLYTE

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



Comme illustré par la figure.1. Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (1)$$

Avec E_0 constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) Caractéristique du système considéré, F constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$), n nombre d'électron, R constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J/K/mol}$), T température absolue, C_{Ox} et C_{Red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

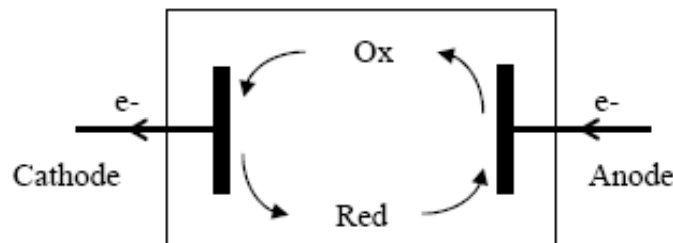


Fig. 1 : Réaction d'oxydoréduction et transport du courant
Dans une chaîne électrochimique.

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsque le courant I dans la solution est nul dès lors qu'il existe un courant dans la solution, le potentiel $E \neq E_{eq}$ et le système Ox/Red devient complet..... [1].

II.2 : COURANT DANS UN ELECTROLYTE

Après avoir mentionné les expressions générales à partir desquelles le courant est Calculé, nous donnerons la relation de Butler-Volmer qui est reprise dans tous les traités de l'électrochimie. Cette relation tient compte des constantes de vitesse, de transfert de charge et de l'activité faradique. Enfin, en nous plaçant dans le cas de nos expériences, nous rappellerons les simplifications permettant d'aboutir à la relation de Tafel et à l'expression de la résistance de transfert de charge.

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

$$N_{Ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF} \quad (2)$$

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

$$\frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} = k_a c_{Red}^* - k_c c_{Ox}^* \quad (3)$$

$A(Cm^2)$ Aire de l'électrode, $I(A)$ intensité du courant, $j(A/Cm^2)$ densité du Courant, K_a et K_c (Cm/s) constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction, C_{Ox}^* et C_{Red}^* les concentrations respectives de Ox et Red à la surface de l'électrode.

C'est en tenant compte :

- de ces vitesses de transferts de charges K_a et K_c qui obéissent à la loi d'activation d'Arrhenius,
- de l'activité Faradique,

- de l'application d'un surpotentiel $\eta = E - E_{eq}$ que l'on abouti à la relation de Butler-Volmer :

$$j = j^0 \left[\left(\frac{C_{Red}^*}{C_{Red}^{sol}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) \right) - \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Ox}^{sol}} \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right) \right) \right] \quad (4)$$

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

Lorsque le courant d'électrolyte est faible ou que la solution est très saturée de telle sorte que l'on puisse considérer les concentrations constantes dans toute la cellule d'expérience (comme c'est notre cas) la relation de Butler-Volmer se simplifie et devient [1].

$$j = j^0 \left[\left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) \right) - \left(\exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right) \right) \right] \quad (5)$$

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape très importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte [2]. Une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse constitue un système biphasé. Les deux phases en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges. Ces échanges mettent en jeu des réactions physiques ou chimiques, et peuvent être décrits par différents modèles [3].

a- Courant faradique

Le courant faradique est le courant qui circule à travers l'interface électrode solution lors d'un processus d'oxydo-réduction. Le courant d'électrolyse est une mesure directe de la vitesse à laquelle procède la réaction d'électrode.

b- Courant capacitif

On peut observer un courant dans des circonstances où il ne se produit pas de réaction électrochimique. L'origine de ce courant est en fait la formation d'une couche d'hydratation à la surface de l'électrode qui constitue alors un diélectrique et produit une accumulation de charge de part et d'autre de l'interface électrode /solution. Celle ci se comporte alors comme un condensateur plan, qui induira un courant capacitif lorsqu'une variation de charge interfaciale se produit au cours du temps.

⇒ Le courant mesuré n'est pas une grandeur spécifique, car il est constitué de la somme de tous les courants capacitifs et faradiques.

II.3 : METHODES ELECTROCHIMIQUES TRANSITOIRES

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance ...) permet, quant à lui, 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,...). Les méthodes «électrochimique peuvent être classées selon deux groupes distincts : méthodes stationnaires et méthodes non stationnaire dites transitoires.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox en solution dans la solution. Toutefois ces techniques restent insuffisantes pour caractériser les mécanismes complexes ; d'où l'utilisation des techniques transitoires restent indispensables. Les différentes méthodes transitoires se différencient les une des autres par la forme du signal respectifs appliqués : une impulsion, un balayage ou une modulation [4]

II.3.1 : SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

Dans tous les travaux traitant de la spectroscopie d'impédance appliquée à l'électrochimie, nous citerons plus particulièrement les ouvrages de B. Trémillon, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella et C. Gabrielli [5,6 ,7].

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en

1960 par Sluyters [8]. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation.

Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne. La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale [9,10]. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (6)$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système Electrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (7)$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (8)$$

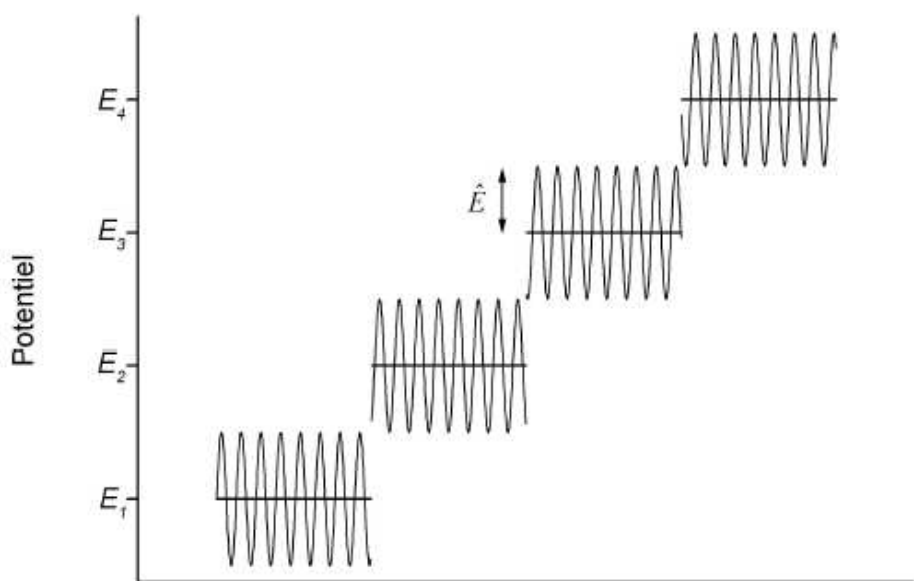


Fig.2 : Programmation du potentiel au cours du temps lors des Mesures d'impédances

$|Z|$ étant le module et φ le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (9)$$

Son module s'écrit alors : $|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2}$ (10)

Et son angle de déphasage : $\varphi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right)$ (11)

D'où il découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique IF et un courant capacitif IC dû à la variation de charges interfaciales.

Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destiné à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence [11].

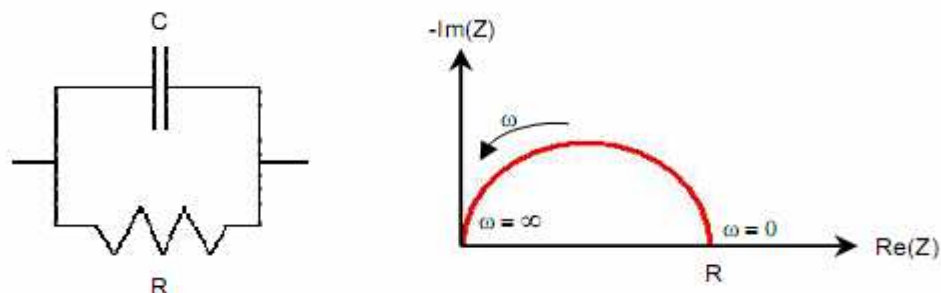


Fig.3 : Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.

Dans l'approche par réseau électrique équivalent (fig.3). L'idée consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit en fonction d'un schéma simple, par exemple la mise en parallèle d'une capacité et d'une résistance. Des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte de comportements plus fins.

a- Calcul de l'impédance faradique

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

b- Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [11].

II.4 : VOLTAMPEROMETRIE

La voltampérométrie cyclique consiste à effectuer un balayage aller-retour complet du potentiel appliqué. L'allure de la variation du courant au cours du temps et celle du voltampérogramme cyclique sont donnés par les figures 4 et 5.

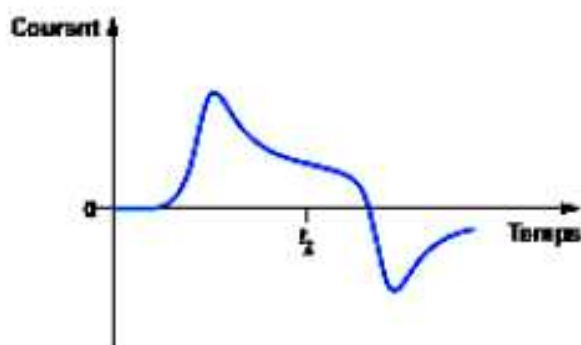


Fig.4 : Variation du courant en fonction
Du temps

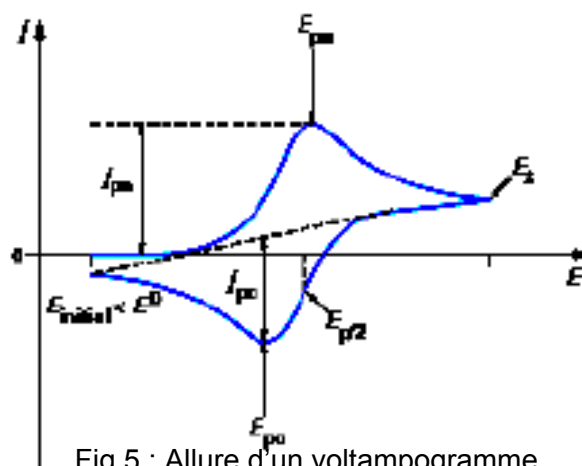


Fig.5 : Allure d'un voltampérogramme

Fig 4 : Variation du courant en fonction du temps en régime de diffusion pure.

Fig 5 : Allure du voltampérogramme cyclique d'un système rapide en régime de diffusion pure (Red seul présent en solution) [12].

Compte tenu de ces modifications de composition, il est évident que la forme du voltampérogramme retour dépend du temps d'inversion et du potentiel d'inversion. L'analyse de ces voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) [1]. En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme le montre la (fig.6).

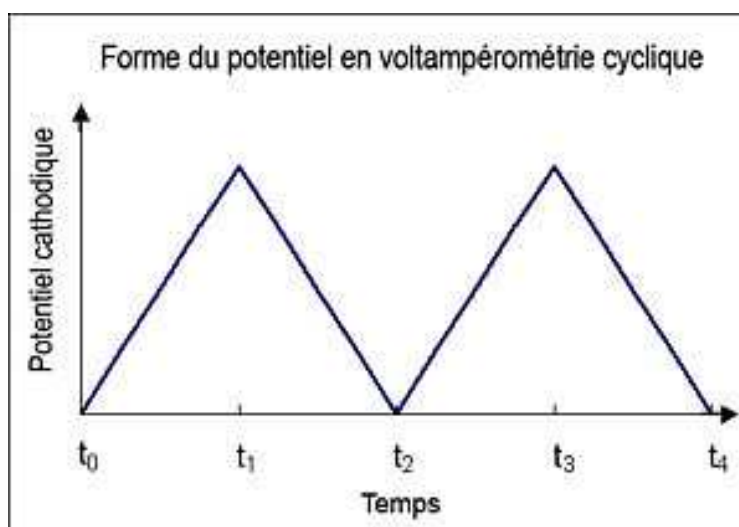


Fig.6 : Variation du potentiel en fonction du temps

La variation linéaire du potentiel est donnée par la vitesse de balayage $v = \frac{dE}{dt}$. Le courant mesuré en voltampérométrie cyclique peut être de nature capacitive et/ou faradique. On a :

$$I = \frac{dQ_f}{dt} + \frac{dQ_c}{dt} \quad (12)$$

Où I est le courant, t le temps et Q_f et Q_c représentent les charges faradiques et capacitives respectivement. Etant donné que $Q_c = C.E$, on peut écrire :

$$I = \frac{dQ_f}{dt} + Cv \quad (13)$$

Le premier terme du membre de droite est le courant faradique, dont la forme analytique dépend du système étudié, et le second terme est le courant capacitif, dont nous voyons qu'il est proportionnel à la vitesse de balayage.

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations thermodynamiques et cinétique concernant le système étudié. On peut ainsi aisément distinguer des systèmes réversibles (ou Nernstien) ou irréversibles, ou différencier un contrôle par diffusion d'un contrôle par adsorption. Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert d'électron est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage. La morphologie du pic, ainsi que celle du pic éventuellement présent au balayage retour, renseignent sur le degré de réversibilité de la réaction.

Une réaction rédox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie linéairement avec la vitesse de balayage [13]. La morphologie du pic dépend de la réversibilité de la réaction, et est aussi influencé par les interactions existant dans le film.

Il est fréquent en voltampérométrie cyclique d'effectuer plusieurs balayages consécutifs entre les deux bornes de potentiel, chaque cycle résultant en un

voltampérogramme. Nous parlerons de courbe « stationnaire » pour désigner un voltampérogramme dont la morphologie n'évolue pas ou plus lorsque le balayage est poursuivi.

II.4.1 : SYSTEME RAPIDE

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

$$j = -nFc_{Ox}^{sol} \cdot (\pi D_{Ox})^{1/2} \left(\frac{n.F}{RT} \nu \right)^{1/2} \chi(\sigma.t) \quad (14)$$

Où $\chi(\sigma.t)$ est une fonction de E , calculée numériquement pour certaines valeurs de $(E - E_{1/2})$ et $\sigma = \frac{n.F}{RT} \nu$ avec $E_{1/2}$ le potentiel de demi vague ; La densité de courant j sera exprimée en A/cm^2 si D est exprimé en Cm^2/s , ν en V/s et la concentration c en mol/Cm^3 , à $25^\circ C$.

Ainsi, lors du balayage du potentiel pour le tracé du voltampérogramme, on observe d'abord une croissance du courant lorsque la réaction électrochimique commence à se produire (ceci correspond à l'accélération du processus par accroissement du surpotentiel), puis une décroissance lorsque le ralentissement dû au phénomène de diffusion devient prépondérant. La figure.7 illustre le système rapide.

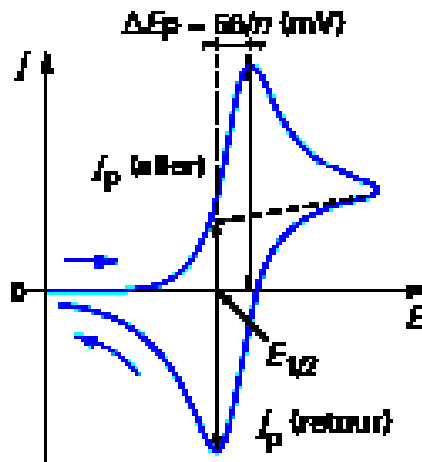


Fig.7 : Système rapide

II.4.2 : SYSTEME LENTS

Dans le cas d'un système lent (fig.8), au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer et si le système est vraiment lent, on peut prendre l'approximation de Tafel. Après intégration nous obtenons l'équation suivante [14, 15,16]

$$j = -nFc_{Ox}^{sol} (\pi D_{Ox})^{1/2} \left(\frac{\alpha n F}{RT} \nu \right)^{1/2} \cdot \mathcal{X} \left(\frac{\alpha n F}{RT} \sigma t \right) \quad (15)$$

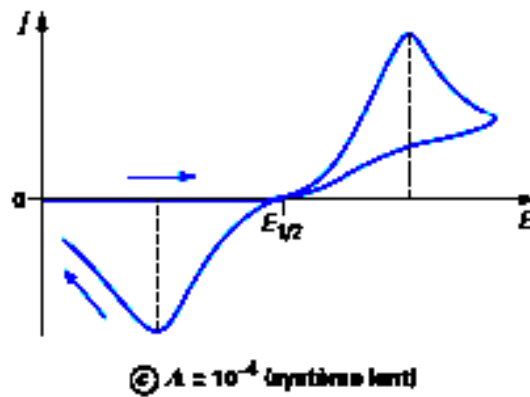


Fig.8 : Système lents

II.4.3 : SYSTEME QUASI-RAPIDE

Dans le cas d'un système quasi-rapide, il est nécessaire de prendre en compte la relation inverse et donc de prendre en compte la relation de Butler-Volmer complète. Les développements théoriques ont été développés par plusieurs auteurs [17,18] rappelons que le courant est donné par la relation :

$$j = -nFc_{Ox}^{sol} D_{Ox}^{1/2} \left(\frac{nF}{RT} \nu \right)^{1/2} \cdot \psi(E) \quad (16)$$

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

A partir de ces expressions, on constate que, suivant la vitesse de balayage que l'on adopte pour appliquer les potentiels, on se trouve dans un système ou dans

un autre. Il sera donc important dans le tracé des voltampérogrammes expérimentaux (fig.9) de bien appréhender ce paramètre de vitesse [1]

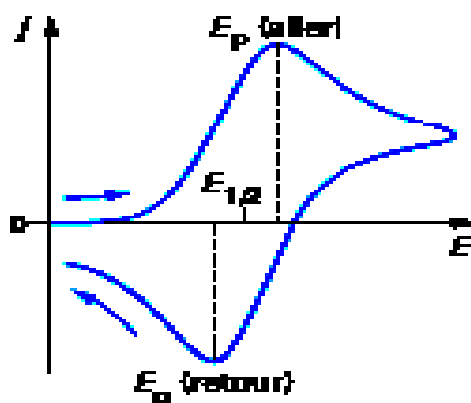


Fig.9 : Système quasi-rapide

II.5 : VOLTAMPEROMETRIE SUR ELECTRODES DITES MODIFIEES

Le développement de nombreux travaux portant sur la modification de la surface de l'électrode indicatrice par formation de films fins de polymère conducteur (ou pas) contenant des substances électroactives, pour aboutir à ce que l'on appelle communément une électrode modifiée a connu un essor considérable au cours des dix dernières années et le but d'une telle démarche est de répondre à un ensemble de préoccupations dont certaines sont apparues comme nouvelles en électrochimie. Les principales sont les suivantes :

- Etudier les propriétés électrochimiques de composés fixés à la surface d'une électrode, et en particulier disposer d'une méthode électrochimique d'étude de composés insolubles.
- Maîtriser la structure de l'interface électrode solution afin d'influencer l'efficacité et la sélectivité de la réaction électrochimique.
- Obtenir d'une façon générale une électrocatalyse de réaction en solution.

L'émergence du développement des recherches dans le domaine des électrodes modifiées a trouvé, dans certains cas, une solution aux problèmes liés à la détermination des caractéristiques électrochimiques des films [19].

a- Electrodes modifiées par dépôt d'une monocouche d'espèce électroactive

L'adsorption ou le greffage chimique d'un composé électroactif à la surface de l'électrode solide conduit généralement à la formation de monocouche dont la détermination des caractéristiques électrochimique s'effectue principalement par voltampérométrie cyclique, selon le modèle théorique proposé par Laviron [19].

b- Electrode modifiée par un film polymère

La modification de la surface d'une électrode par le dépôt d'un polymère contenant une espèce électroactive peut être réalisée selon deux procédures :

- à partir d'un polymère préformé portant sur son squelette l'espèce électroactive. Le dépôt est obtenu par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le Polymère électroactif ou par évaporation sur l'électrode d'une goutte de cette solution. Les polymères utilisés dans cette procédure sont pour la plupart non conducteurs électronique.
- à partir de la polymérisation, directement sur l'électrode, d'un monomère polymérisable substitué par des groupes électroactifs [19].

CONCLUSION

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

Références

- [1] Torbiero.B. « Developpement de microcapteurs electrochimiques pour l'analyse en phase liquide ». Thèse de doctorat université de Toulouse. 2006
- [2] Reybier.K. « Modification d'électrodes par électropolymérisation d'électrolytes à base d'amines ou électrodéposition d'hétéropolyanions. Applications à l'electroanalyse ». Thèse de doctorat université de Franche- Comté.2000.
- [3] Marchat.D. « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite hosphocalcique.Etude cinétique et thermodynamique ». Thèse de doctorat université de Limoges. 2005.
- [4] Boummerbach.P. « 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.
- [5] Trémillons.B. « Electrochimie analytique et reactions en solution ». Masson, Tome 2, 1993.
- [6] Diard.J-P, Le Gorrec.B, Montella. C« Cinétique électrochimique », Hermann, 1996.
- [7] Gabrielli.C « Méthode électrochimique, Mesure d'impédance ». Technique de l'ingénieur, réf : P2210.
- [8] H. Sluyters.J.H « On the Impedance of Galvanic Cells ». Rec. Trav. Chim. 79, 1960, pp. 1092–1100.
- [9] MartinF.J, Cheek.G.T, Grady.O , P.M. Natishan.P.M. « Impedance studies of the passive film on aluminium ». Corrosion Science, vol.47, pp 3187-3201, 2005.
- [10] Oijerholm.J, Pan.j , Leygraf.c. » In-situ measurements by impedance Spectroscopy of highly resistive a-alumina » Corr Sci., vol.48, pp. 243-257, 2006.
- [11] Din-Stirbu.E.L. « Comportement des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage ». thèse de doctorat université Lyon. 2005.
- [12] Bedioui.F “Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale”, Technique de l'ingénieur, réf : P2126.

- [13] Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [14] Sevcik.A "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage", *Coll. Czech. Chem. Com.*13, 1948, Pages 349.
- [15] Nicholson.R.S, I.Shain. "Theory of stationnary electrode polarography", *Anal. Chem.* 36, 1964, Pages 706.
- [16] W.H.Reinmuth "Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography", *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1957, Pages 6358.
- [17] W.H. REINMUTH "Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography", *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1957,Pages 6358.
- [18] H, MATSUDA, Y. AYABE "Zur theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie", *Zeit. Elektrochem.* 59,1955, Pages 494.
- [19] Bedioui.F. « Voltampérométrie. Phénomènes couplés au transfert électronique ». *Technique de l'ingénieur*, réf : P2127.

CHAPITRE III : SURVEILLANCE DES ECOSYSTEMES AQUATIQUES

CHAPITRE III : SURVEILLANCE DES ECOSYSTEMES AQUATIQUES

III.1 : ORIGINE DES POLLUANTS DU MILIEU AQUATIQUE

A cause du cycle de l'eau, les écosystèmes aquatiques sont susceptibles d'être contaminés par des pollutions accidentelles ou chroniques. En rejetant les effluents contaminés dans le milieu aquatique, les activités humaines, industrielles, agricoles ou urbaines polluent les eaux. On peut distinguer trois grandes familles de pollution, la pollution physique, chimique et biologique.

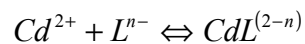
Le déversement dans le milieu aquatique de substance ou d'effluent contaminés n'est pas la seule cause de pollution des eaux de surface ou souterraines, en effet, l'eau de pluie permet aux polluants rejetés dans l'atmosphère de retomber sur les sols et lessive des zones pollués par ruissellement et /ou infiltration. De très nombreux molécules sont donc susceptibles de polluer les écosystèmes aquatiques, toutes fois, nous nous intéressons dans cette étude au polluant distincte ; les métaux lourds (Cd, Hg.....) qui sont considérés comme des micropolluants puisqu'ils sont présent dans différents compartiments de l'environnement à l'état de trace. Ils n'en demeure pas moins des composés dangereux pour les êtres vivants, de par leur toxicité mais également leur persistance. Les pesticides constituent, quand à eux, un problème majeur de pollution d'origine agricole. Ils peuvent également se transformer une fois dans le milieu et donner d'autres molécules plus ou moins toxiques [1].

III.1.1 : METAUX LOURDS

Dans le milieu aquatique, les métaux lourds peuvent se présenter sous diverses formes physique et chimique fig.1. Afin d'évaluer la biodisponibilité du métal, il est nécessaire de connaître sa spéciation c'est-à-dire sa distribution vis-à-vis de ses différentes formes physico-chimique. Dans le milieu aquatique, de nombreux paramètres influencent cette répartition, notamment la présence de ligands, d'ions compétiteurs tel que Ca^{++} et Mg^{++} , les conditions redox, la température, le pH, la force ionique [2]. Si d'un point de vue écotoxicologique, la forme libre M^{n+} est

généralement considérée comme la plus toxique, la connaissance des autres formes physico-chimiques du métal est importante car des modifications abiotiques (pH , conditions redox ...) ou biotiques (dégradation biologique de la matière organique) peuvent influencer la biodisponibilité des métaux et par conséquent leur toxicité. Plusieurs réactions physico-chimiques ou biologiques conditionnant la spéciation du métal peuvent donc survenir dans un milieu aussi complexe que le milieu aquatique :

a- Les réactions de complexation-dissociation



Les ligands peuvent être minéraux (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-}), organiques (matière organique dissoute comme les acides humiques dissous) [3] ou bien les composés organiques anthropogéniques ($EDTA$) [4].

b- les réactions de précipitation solubilisation

En présence de certains anions (ions chlorures, hydroxydes, carbonates), les ions métalliques peuvent précipiter. Les réactions de complexation-dissociation ou précipitation-solubilisation sont indépendantes des concentrations des divers composés mais également des conditions redox, du pH ,En déplaçant les équilibres, le métal peut alors se trouver sous une autre forme.

c- Les réactions photochimiques

Les études ont mis en évidence l'existence de réaction d'oxydoréduction sous l'action de l'énergie lumineuse, notamment pour le mercure et le fer, dans le milieu aquatique, des réactions photochimique conduisent à la réduction de Hg^{2+} sous forme Hg^0 , or, la forme réduite Hg^0 peut se volatiliser et quitter ainsi le milieu alors que la forme oxydée Hg^{2+} après méthylation peut se bioaccumuler le long de la chaîne trophique [1].

d- Les réactions biologiques

Celles-ci peuvent avoir un rôle direct sur le partage du métal entre la forme dissoute et particulaire. Dans le milieu aquatique, les métaux sont donc soumis à de nombreuses réactions physico-chimiques. Toutes fois, hormis quelques exceptions (Hg^0 volatile), les métaux, quelque soit leur forme, reste dans l'eau. Cette persistance les rend particulièrement dangereux puisqu'une fois adsorbés par le phytoplancton, ils passent dans la chaîne alimentaire tout au long de laquelle ils vont se bioamplifier. [1].



Fig.1 : Interactions subies par les métaux au cours de leur transport en milieu aquatique

III.1.2 : LES POLLUTIONS AUX PESTICIDES

Les pesticides, produits phytosanitaire, se répartissent en plusieurs grandes familles dont les herbicides pour lutter contre les mauvaises herbes, les insecticides contre les insectes, les fongicides contre les champignons. Les trois compartiments sol air eau sont touchés par cette pollution ; au niveau des sols les phénomènes d'adsorption sont majoritaires alors que pour l'atmosphère, l'épandage par pulvérisation, la volatilisation ou l'érosion éolienne vont permettre le transfert de pesticides ; enfin, le ruissellement et l'infiltration des eaux de pluie vont entraîner les pesticides vers les eaux de surface ou les eaux souterraines. Le schéma ci-dessous décrit les conséquences d'un polluant sur un écosystème aquatique et sur la population [1].

III.2 : METHODES ANALYTIQUES DESTINES AU CONTROLE DE LA QUALITE D'EAU**III.2.1 : TECHNIQUES**

Le tableau 1 rassemble les principales techniques d'analyse chimique du laboratoire qui peuvent être employées pour l'analyse d'échantillon prélevé sur site. D'un point vu analytique, ces techniques fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur la composition des solutions ; toutefois se sont des techniques généralement coûteuses en temps et en main d'œuvre qualifiée, d'autant plus que sur un même échantillon, plusieurs analyses doivent être envisagées pour déterminer sa composition le plus précisément possible.

Tableau 1 : Principale techniques d'analyse chimique pour le contrôle de la qualité d'eau

	Analyse d'un échantillon		caractéristiques	
	Principe	information obtenue	Temps d'analyse (préparation+mesure)	Limite de détection
Absorption Atomique (SAA)	Dosage d'un élément par absorbance	[M]Total pour les métaux	∠ 15 Minutes	ppb
Spectroscopie de masse (ICP-MS)	Obtention d'un spectre de masse	Analyse élémentaire isotopique	∠ 30 Minutes	∠ ppb
Chromatographie ionique	Obtention d'un chromatographe	Identification d'anion	∠ 15 Minutes	ppb
polarographie	Suivie de réaction redox sur une électrode de gouttes à mercure tombantes	Analyse quantitative des composés organiques et minéraux : (métaux)	∠ 15 Minutes	ppm à ppb

III.2.2 : CAPTEURS (BIO) CHIMIQUES

III.2.2.1 : PRINCIPE CHEMFETS

A la base d'un microcapteur chimique ChemFET se trouve un transistor MOS avec la grille métallique isolée. Autrement dit, entre le diélectrique de la grille et la grille métallique se trouve une solution aqueuse, dont le potentiel électrostatique contribue au pilotage du courant drain-source I_{ds} . Dans un ChemFET, la couche diélectrique joue le rôle de la membrane ionosensible et le système électrolyte/ (pseudo) électrode de référence joue le rôle de la grille métallique fig.2.

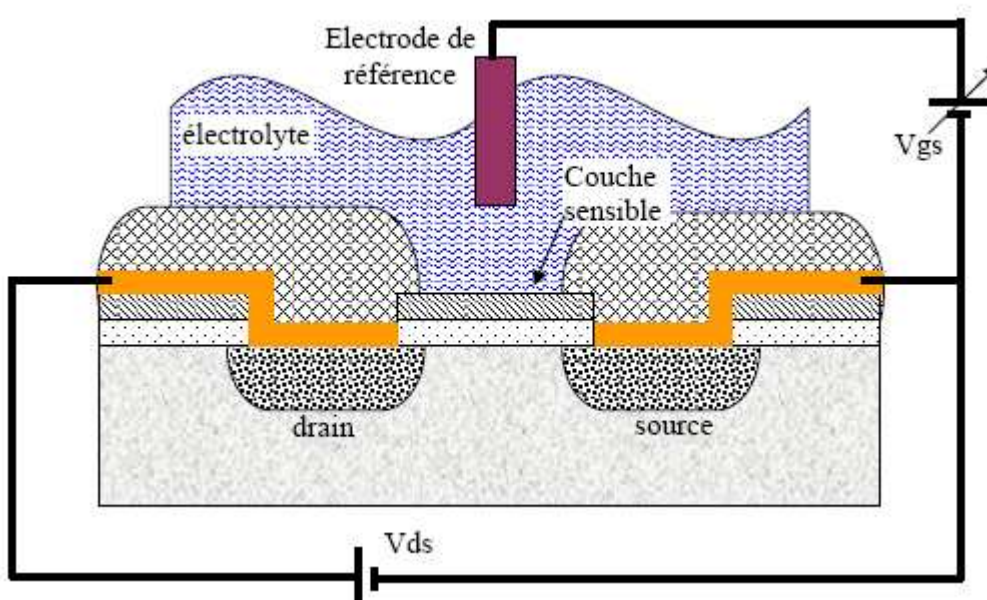


Fig.2 : Capteur chimique chemFET

Le ChemFET (Chemical Field Effect Transistor) est un capteur potentiométrique qui est facilement adaptable pour une large gamme de mesures chimiques, biochimiques et biologiques. Le fonctionnement du capteur ChemFET est basé sur les mécanismes d'absorption de charges à l'interface solide/électrolyte. Ce phénomène entraîne la modulation de sa tension de seuil. Actuellement, l'intérêt se porte sur leur intégration dans les microsystèmes pour les application telles que : la micro fluidique, l'analyse "in vivo", la langue électronique, la culture de cellules...

Leurs caractéristiques: généricité, compatibilité avec la technologie silicium, faible coût, solidité et bonne sensibilité sont des points attractifs pour leur application en milieux aqueux. Des pH-ChemFETs ont été adaptés à la détection de plusieurs

types d'ions: ammonium, nitrate, chlore, calcium, fluorure, phosphate en utilisant respectivement différentes membranes ionosensibles. Ceci ouvre de grandes possibilités de réalisation de systèmes "multicapteurs". Les avantages et inconvénients des ChemFETs sont regroupés dans le tableau 2

Tableau2 : Avantages et inconvénient des chemFETS

Avantages	Inconvénients
Compatibilité avec la technologie silicium	Dérive temporelle
Faible coût	Vieillessement
Possibilité de conception des capteurs "jetables"	Sensible à la force ionique de la solution
Miniaturisation	Calibration fréquente
Intégration dans les systèmes monolithiques	Optimisation du packaging
Robustesse	Difficulté d'intégration des couches sensibles
Facilité et commodité d'utilisation	Intégration d'une électrode de référence
Faible résistance de sortie	
Caractère générique: adaptation à tout type d'ions dans le cadre de systèmes multicapteurs	
Court temps de réponse	
Faible énergie de consommation	
Interface avec la microfluidique	
Non nécessité du maintien spécial	

III.2.2.2 : TRANSDUCTEURS ELECTROCHIMIQUES

De nombreux dispositifs ont été développés pour répondre aux demandes citées ci-dessus. Tous les capteurs chimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique en signal détectable, un matériau de détection sensible à l'espèce chimique recherchée (ions, ...) fig.3. Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont: les capteurs

potentiométriques, conductimétrique et ampérométriques, les capteurs chimiques à base de fibres optiques [5].

a- les capteurs potentiométriques

Ils reposent sur la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence ; grâce à la loi de Nernst, il est alors possible de connaître la concentration de l'espèce à doser, le signal étant directement proportionnel au logarithme de la concentration.

Les premiers travaux sur les capteurs ISFET (ion sensitive field effect transistor) remontent aux années 70 [1]. Ces capteurs apparaissaient alors comme des outils prometteurs pour la mesure des paramètres électrophysiologiques ; leur fonctionnement repose sur le principe du CHEMFET.

b- Les capteurs ampérométriques

Ils utilisent, pour leur part, l'intensité du courant qui traverse la cellule électrochimique à un potentiel imposé. Or, cette intensité dépend de la concentration des éléments pouvant être oxydés ou réduits au niveau de l'électrode indicatrice, une seconde électrode servant de référence. Par étalonnage, il est donc possible de déterminer la concentration de certaines espèces en solution à partir de l'intensité mesurée [1].

c- Les capteurs conductimétriques

Ces capteurs mesurent la conductance d'un électrolyte en immergeant dans la Solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes. La conductivité est mesurée soit à l'aide d'un pont Wheatstone, soit en courant alternatif (de fréquence appropriée) afin d'éviter la polarisation des électrodes [6, 7,8]. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteurs. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer. Ils sont efficacement utilisés dans les systèmes d'analyse.

d- Les capteurs à fibres optiques

Les années 70 ont été marquées par le développement intensif des fibres optiques à bas coût. Cela a permis de commencer leur implémentation dans le domaine des capteurs y compris les capteurs chimiques. Grâce à leur faible poids,

leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les endroits difficilement accessibles, ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques [9,10,11]. Une large gamme d'espèces chimiques peut être mesurée en utilisant ces capteurs à fibre optique (pH, pCO₂, pNH₄, glucose, sodium, cations des métaux...). Néanmoins, les capteurs à fibre optique restent toujours coûteux par rapport aux capteurs traditionnels. En outre, connectique associée est complexe, ils sont perturbés par la lumière naturelle ainsi que par les défauts dans les fibres (épissures, cisaillement) généralement difficilement détectables. Ce sont dans les domaines de la santé, de l'environnement et des biens de Consommation que les perspectives de marché apparaissent les plus prometteuses. Les technologies de capteurs électrochimiques (en particulier les capteurs FET et les capteurs semi-conducteurs) et de capteurs optiques (en particulier les capteurs à absorbance et les capteurs à luminescence) sont particulièrement adaptées.

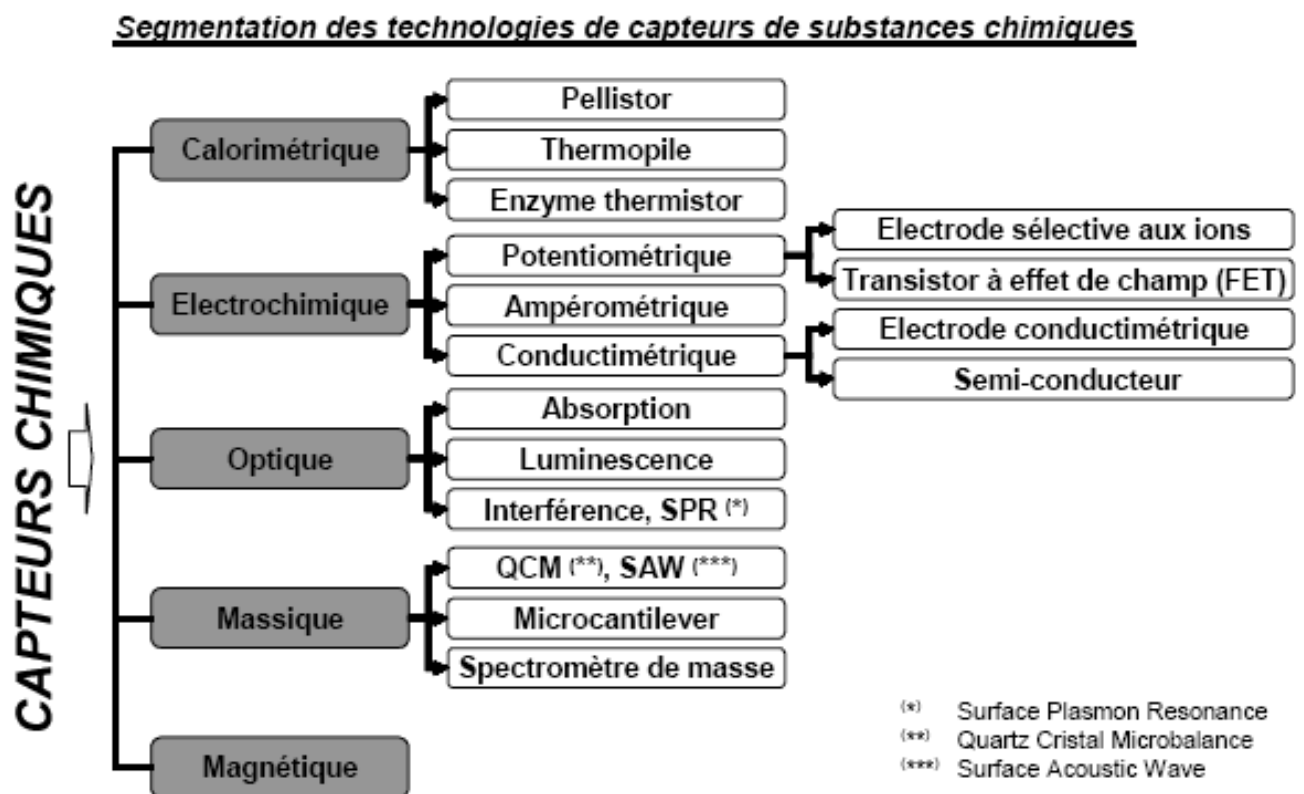


Fig.3 : Capteurs chimiques et leurs segmentations technologiques

III.2.2.3 : PRINCIPE D'UN BIOCAPTEUR

Un biocapteur est la combinaison intime d'un composant biologique, le « biorécepteur », et d'un « transducteur » qui représente le mode de détection afin d'assurer la transformation du phénomène biologique en un signal interprétable, généralement de type électrique Fig4.

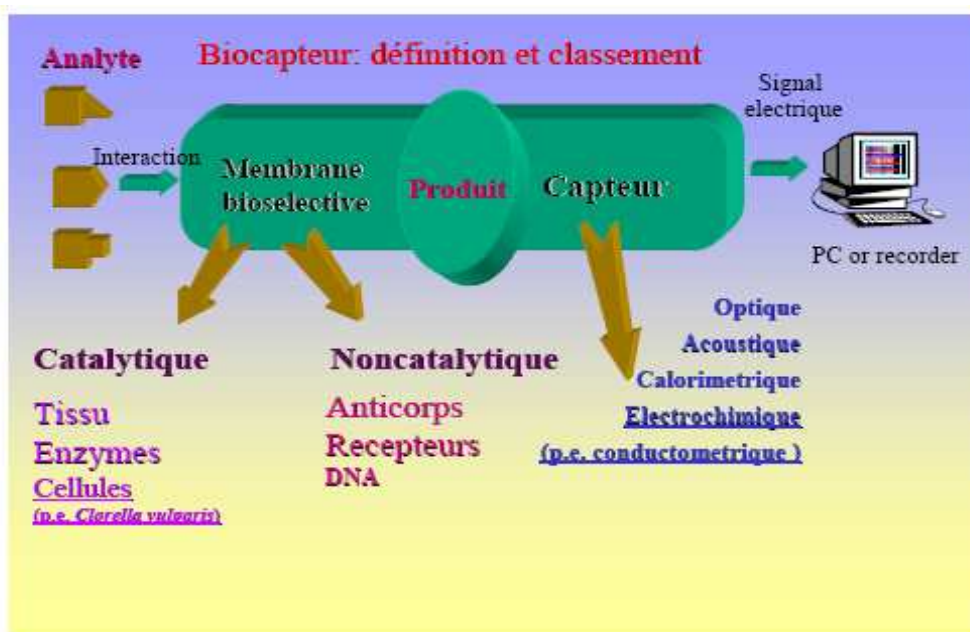


Fig.4 : Schéma du fonctionnement d'un biocapteur

Le (bio) récepteur sert à identifier spécifiquement l'espèce à détecter, ou espèce cible, Grâce à son site de reconnaissance moléculaire particulièrement sélectif. S'il y a compatibilité entre le (bio) récepteur et le transducteur, ce dernier va exploiter la modification physicochimique résultant de la réaction de reconnaissance biologique, afin d'obtenir un signal sensible, fiable et facilement interprétable. Le transducteur conditionne ainsi la qualité du signal, mais c'est l'interface fonctionnalisée par des éléments biologiques qui détermine la spécificité, le temps de réponse et la durée de vie du biocapteur. Les éléments clés dont dépend le bon fonctionnement d'un biocapteur sont donc l'élaboration de la couche sensible et le choix judicieux du transducteur en fonction du système biologique étudié.

Le premier biocapteur, introduit sous le terme d'électrode enzymatique, a été réalisé en 1967 par S. J. Updike et G. P. Hicks et permettait le dosage du glucose¹. Il a été commercialisé au milieu des années 1970 par Yellow Spring Instrument. Actuellement, il existe une large variété d'éléments biologiques utilisés comme système de reconnaissance, dont les enzymes^{2, 3,4}, les protéines⁵, les tissus⁶ ou encore les brins d'ADN^{7, 8} [12].

CONCLUSION

Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce (bio) chimique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en oeuvre. Depuis une trentaine d'années, ils font face à l'avènement des capteurs chimiques. Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal (bio) chimique en un signal électrique facilement exploitable.

Ils sont pour la plupart issus des techniques de la microélectronique. Ils sont en général constitués d'une partie sélective (couche sensible), et d'un système transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment le traitement électrique des signaux.

Références

- [1] Chouteau. C. « développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à Cellule algales ». Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Lyon. 2004.
- [2] Campbell P.G.C. and Tessier A. current status of metals speciation studies in patterson T.W. and passino R. eds proceedings of the international symposium on metals speciation. USA, 1987, pp.201-224.
- [3] Town.R.M and Filella .M. implication of natural organic matter binding heterogeneity on understanding lead(II) complexation in aquatic systems. The science of total environment, 2002, vol. 300, pp 143-154.
- [4] Barbier.F. le cadmium. Etude biologique. Solaize : service central d'analyse, 2003, p 10.
- [5] Humenyuk.I. « développement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ». Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse. 2005.
- [6] K. C. Persaud and P. Pelosi, Sensor arrays using conducting polymers, Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose, The Netherlands: Kluwer, 1992.
- [7] M. Cole, J. W. Gardner, A. W. Y. Lim, P. K. Scivier, J. E. Brignell, Polymeric resistive bridge gas sensor array driven by a standard cell CMOS current drive chip, Sens. Actuators B, vol. 58, p. 518–525, 1999.
- [8] P. Fabry, J. Fouletier, Microcapteurs chimiques et biologiques, lavoisier, 2003.
- [9] D. P. Saini and S. L. Coulter. Fiber sensors sniff out environmental pollutants. Photonics Spectra, March 1996.
- [10] Eric Udd, editor. Fiber Optic Sensors, an Introduction for Engineers and Scientists. Wiley Series in Pures and Applied Optics. Wiley & Sons, 1991.
- [11] Chai Yeh, Handbook of Fiber Optics Theory and Application. Academic Press 1990. chap. 11 Optical Fiber Sensors.
- [12] Fortin.E. « microscopie électrochimique pour l'élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur l'électrode : application aux biopuces ». Thèse de L'université Joseph Fourier Grenoble France.

CHAPITRE IV : REALISATIONS ET RESULTATS

CHAPITRE IV : REALISATION ET RESULTAT

IV.1 : PROCEDURES EXPERIMENTALES

IV.1.1 : ELABORATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE

a- Protocole de la mise au point de la membrane

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

Tableau1 : récapitulatif de tous les réactifs nécessaires à cette étude

Sels de fond	KNO ₃ , NaCl
Analytes	Sels de NH ₄ NO ₃ Sels de HgCl ₂ Sels de CdCl ₂
Ionophores	Zeolithe Etylene diamine tetracetique (EDTA) Calix[4]arène
solvants	Tetrahydrofuranne (THF) chloroform
polymère	Polyvinyle chlorure (PVC)
plastifiant	Diocetylphthalate (DOP)

L'immobilisation de la membrane constitue la première étape dans la fonctionnalisation de l'électrode modifiée, le protocole de préparation des membranes polymériques destinées à la détection ioniques consiste à mélanger des proportions en masse de l'ionophore spécifique à l'ion à doser avec comme matrice le chlorure de polyvinyle (*PVC*) associé à un plastifiant dioctylphthalate (*DOP*) la composition exacte de chaque membrane sera définit dans la partie(IV.2).Ce mélange sera dilué dans 0,75 à 1ml de solvant le tétrahydrofuranne ou le chloroforme

selon le cas à étudier, par la suite on chauffe le mélange à une température de 80°C pour une durée de 2 à 3 minutes afin d'assurer l'évaporation du solvant et une meilleur viscosité du mélange ; une microgoutte de $5\ \mu\text{l}$ est déposée manuellement à l'aide d'une micropipette sur l'électrode de travail .Enfin, la dernière étape consiste à laisser sécher l'électrode à l'air libre pendant 1 à 2h avant de l'utiliser pour les mesures.

b- dépôt à la microgoutte

Cette méthode consiste à venir déposer manuellement une microgoutte à l'aide d'une micropipette directement sur la partie active de l'électrode. Cette technique est la plus utilisée en laboratoire car elle est simple, ne nécessite pas de matériel spécifique, ni de compétence particulière, de plus il n'y a aucune perte de produit déposé, néanmoins, la reproductibilité de cette technique est très aléatoires (variation d'épaisseur et de dimension).

IV.1.2 : PRESENTATION DES POLYMERES

Dans le cadre du développement de la microélectronique dans le domaine de la Biologie, les polymères apparaissent comme des biomatériaux très prometteurs. En effet, leur utilisation est de plus en plus courante dans des domaines tels que la médecine où ils sont utilisés dans certains procédés chirurgicaux notamment oculaires, comme implants artificiels, prothèses ou bien dans les systèmes de distribution automatique de médicaments [1].

Dans le domaine des biotechnologies, les polymères servent déjà couramment de support pour l'immobilisation des (bios) récepteurs classiques : protéines, anticorps, oligonucléotides... Mais dans l'ensemble, ces polymères doivent avoir des propriétés bien spécifiques, notamment dans le domaine biomédical.

Dans le domaine des microtechnologies, les polymères sont utilisés depuis très longtemps comme encapsulant avec des propriétés tels que la conduction thermique, la protection électromagnétique ou encore la protection anti UV. Pour nos applications de capteurs en milieu liquide, les polymères doivent également protéger les connections électriques et donc être imperméables. De plus, ces polymères

doivent pouvoir être facilement modulables afin d'obtenir des motifs tri-dimensionnels avec une résolution submillimétrique.

“Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs)” [2]. Initialement inspirés par la nature qui met à profit les propriétés de macromolécules telles que l'ADN et les protéines, les chimistes se sont vite intéressés aux polymères. La combinaison de monomères plus simples amène à une grande variété de macromolécules. De homopolymère statistique séquencé alterné plus, il existe plusieurs types de polymérisation, influençant le nombre d'unités, et par suite les propriétés physiques et chimiques du polymère final. On distingue deux grandes familles de polymères :

- Des monomères éthyléniques (le squelette final étant uniquement carboné),
- Des hétéroatomes qui peuvent servir de jonctions.

Mais il existe également une autre façon de classer les polymères :

- Les homopolymères qui ne possèdent qu'un seul type d'unité
...MMMMMMM...
- Les copolymères qui possèdent plusieurs types d'unités
 - Copolymère statistique
 - Copolymère séquencé
 - Copolymère alterné

“Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés. Un Polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents” [2]. L'avantage des polymères par rapport aux autres matériaux comme les métaux ou les céramiques, est de pouvoir modifier leur composition pour obtenir une plus grande variété de structures et de propriétés. S'il existe des polymères d'origine naturelle tels que la soie ou la cellulose, les polymères d'origine synthétique sont, d'une manière générale plus intéressants par la malléabilité de leur composition. L'inconvénient reste le manque de biocompatibilité de la majorité de ces matériaux Qui sont la cause de réactions inflammatoires lors de la mise en contact avec un milieu vivant. Malgré cela, certain

de ces matériaux sont déjà très utilisés dans le milieu médical. La liste des applications présentée est loin d'être exhaustive, mais elle donne une vision globale du rôle des polymères dans la médecine actuelle. L'étape limitante dans la fabrication de capteurs possédant une couche sensible basée sur la chimie des polymères est le dépôt même de ce polymère et surtout, le mode d'insertion de l'élément détecteur au sein de la macromolécule. Lorsqu'il s'agit d'intégrer une « simple » molécule chimique, les contraintes existent mais peuvent être contournées plus ou moins aisément. Il n'en va pas de même lorsque le récepteur est d'origine vivante. En effet, dès qu'il s'agit d'une entité biologique, les techniques sont vite limitées. En effet, le choix des réactifs chimiques à utiliser dans le procédé est restreint et les températures appliquées doivent être basses (de l'ordre de 40°C). Diverses méthodes ont déjà été mises en œuvre. Nous ne nous intéresserons finalement ici que très peu aux modes de dépôt des polymères sur le substrat. Cette partie de l'état de l'art s'attachera plutôt aux modes d'intégration de l'élément sensible au sein du polymère et à l'état physique de ce dernier. Comme le montre le tableau 2, les polymères commencent déjà à être bien implantés dans le monde de la microélectronique en présentant à la fois des avantages et des inconvénients. En effet, si la théorie laisse entrevoir un nombre quasi-infini de possibilités de détection, il n'en est pas de même dans la pratique.

Tableau 2 : résumée de la situation, des avantages et inconvénient des capteurs utilisant les polymères [3]

Type de capteur	Avantages	Inconvénients	Etat actuel
	Comparé aux membranes inorganiques		
Thermistance CTP (coefficient de température positif)	Effet CTP net dans une large gamme de températures	Gamme de travail limitée	Disponible sur le marché
Capteurs de pression	Très grande sensibilité, résistance aux chocs	Problèmes de stabilité	Recherche et développement
Capteurs tactiles	Flexibilité, la meilleure imitation des doigts humains		Recherche et développement
Capteurs acoustiques	Grande sensibilité, résistance aux chocs	Gamme de températures limitée	Disponible sur le marché
Capteurs infrarouges	Grande résistivité thermique	Faible sensibilité	Disponible sur le marché
Capteurs d'humidité	Grande sensibilité, intégration possible	Problèmes de stabilité	Disponible sur le marché
Capteurs de gaz	Grandes sensibilité et sélectivité, travail à température ambiante	Dérive à long terme	Quelques uns disponibles sur le marché, les autres sont en cours de développement
Capteurs sensibles aux ions	Grande sélectivité, large choix d'ionophores	Courte durée de vie	Electrodes disponibles sur le marché, capteurs intégrés en cours de développement
Biocapteurs	Biocompatibilité, immobilisation relativement facile d'enzyme ou d'autres composés biologiques	Courte durée de vie	Recherche et développement Quelques uns sur le marché

Le *PVC* est la matrice la plus communément utilisée ; cependant il faut Reconnaître sa faible adhérence à la surface [3] ; elles perdent le plasificateur avec le temps et leur utilisation ne se justifie que pour un usage unique il a une faible durée de vie. Néanmoins, il existe plusieurs méthodes pour améliorer son adhésion : traitement chimique de la surface, attachement mécanique de la couche, introduction D'une couche hydrogel. Il est aussi possible d'utiliser d'autres matériaux alternatifs (polysiloxane, polyHEMA/ siloprene, polurethane/acrylate, polyimide,...).

En effet l'utilisation des polymères dans le domaine des capteurs et électrodes modifiée est d'un intérêt réel [4,5], ils offrent beaucoup d'avantages pour la technologie des capteurs chimiques.

IV.1.3 : DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les mesures en courant continu sont très aléatoires, il sera nécessaire d'étudier le comportement des électrodes modifiées soumis à un courant alternatif de fréquence variable. On ne parle plus de résistance électrique mais d'impédance complexe. L'appareillage permettant d'effectuer ces mesures est constitué d'une cellule comprenant trois électrodes connectées au voltalab 40 muni d'un potentiostat PGZ 301 représenté par la fig.1. Pouvant travailler à des fréquences variant entre 100kHz à 100mHZ . Le choix d'une amplitude de 10mV constitue un bon compromis pour obtenir à la fois une bonne sensibilité et une sélectivité satisfaisante à l'analyse. Le diagramme de Nyquist représente aisément l'impédance dans le plan complexe $-imgZ$ en fonction de reZ , le logiciel voltamaster 4 nous permis d'analyser ces diagramme afin de déterminer les circuits électroniques équivalents au cellule.

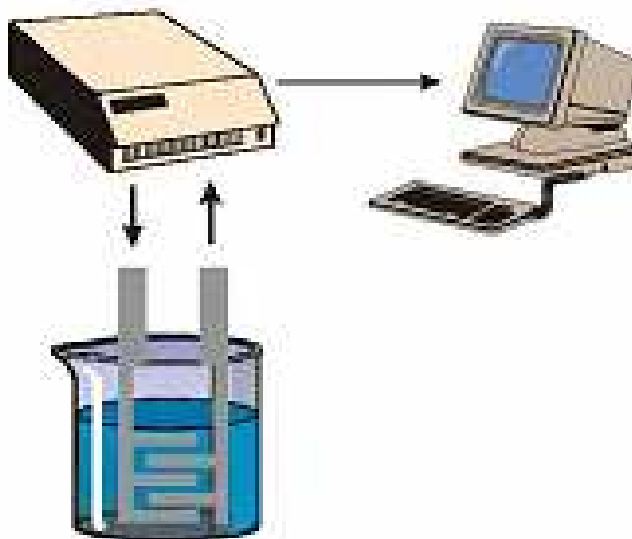
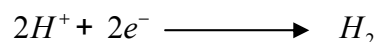


Fig.1 : Montage expérimental

Le montage illustré ci-dessus est composé cellule électrochimique constituée de trois électrodes:

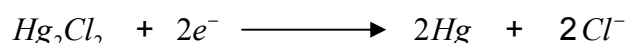
- Electrodes de références :

Pour les solutions aqueuses, l'électrode de référence adoptée par convention internationale pour exprimer les potentiels d'électrode relatifs est l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH), correspondant au système électrochimique:

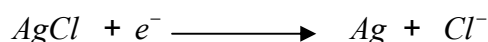


Pour une solution à pH=0 saturée d'hydrogène gazeux sous pression de 1Atm. Dans la pratique, l'ENH étant d'une utilisation difficile, on lui préfère des électrodes de référence «opérationnelles» basées sur d'autres systèmes électrochimiques. Pour les solutions aqueuses, les deux principales sont:

- $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$ saturé, électrode de référence au calomel (ECS):



$Ag / AgCl / KCl$ saturé, électrode de référence au chlorure d'argent ($Ag / AgCl$):



Les valeurs de potentiel de référence E_{ref} par rapport à l'ENH sont respectivement égales à 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl sat.) et à 0,197V pour celle au chlorure d'argent (KCl sat.) à 25 °C. Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante:

$$(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ESC} + (-0.042)$$

le tout exprimé en volt, enfin l'électrode de référence sert uniquement à mesurer des variations de potentiel car elle reste à un potentiel fixe grâce à une concentration maintenue constante en ions en son sein.

- Électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire est utilisée d'une part pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence et d'autre part de minimiser les effets de la chute ohmique. On introduit cette troisième électrode, généralement en platine, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte support à la solution à analyser.

- Électrode de travail

Elle est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire l'échange. Electrode en platine type carrée de diamètre $0,5\text{cm}$, cette électrode sera immergée dans une solution de sel de l'élément à doser pendant un temps optimiser selon le cas à étudier.

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

- Electrolyte support

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électroactif donc « indifférent » vis-à-vis des réactions aux électrodes. Son emploi permet de rendre la solution plus conductrice et de minimiser le courant de migration. Les ions de cette substance additionnelle interviennent principalement pour assurer le transport du courant électrique au sein de la solution électrolytique, sans nécessiter d'un fort champ électrique donc avec une chute ohmique de tension minimale. A l'interface mercure/solution, le courant n'est dû qu'à la réaction faisant intervenir l'ion électroactif. Par contre dans le reste de la solution, le courant est transporté par le mouvement des ions de l'électrolyte support.

- L'agitation de la solution

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

REFERENCES

- [1] Angelova.N , Hunkeler D. « Rationalizing the design of polymeric biomaterials » Trends Biotechnol, Volume 17, 1999, Issue 10, Pages 409-421.
- [2] http://perso.orange.fr/chimie.sup/polymeres/Generalites_polymere.html.
- [3] Torbiero.B. « Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide ». Thèse de doctorat université de Toulouse France 2006.
- [4] Dumschat.C, Müller H., Rautschek.H , TimpeW. H –J, Hoffmann,Pham,.M.T Hüller.J« Encapsulation of chemically sensitive field-effect transistors with photocurable epoxy resins ». Sensors and Actuators B2, 1990, p. 271-276.
- [5] N.J. Ho J. Kratochvil. « Encapsulation of polymeric membrane based-ion-selective field effect transistors », Sens. Actuators 4, 1983, p.413-421.

IV.2 : CARACTERISATION ANALYTIQUE DES MEMBRANES

IV.2.1 : PREPARATION DE LA MEMBRANE ET CHOIX DE L'IONOPHORE

La détection des cations, anions est habituellement basée sur des membranes organiques [1,2]. Ces membranes ionosensibles sont généralement préparés à partir d'un mélange de polymère de haute masse moléculaire ; d'un plastifiant / photo initiateur ; d'un ionophore et d'un sel lipophile dissous dans un solvant organique. Le polymère sert de matrice pour la membrane sensible, le plastificateur assure un milieu favorable pour les composants électroactifs, l'ionophore et le sel lipophile contrôlent la sensibilité aux ions et l'impédance de la membrane.

La performance électroanalytique d'une membrane sensible repose sur l'ensemble complexe des fonctions des composants qui forment, et nécessite donc souvent d'être optimisée. La sélectivité d'un capteur chimique c'est-à-dire sa capacité à détecter une espèce chimique particulière dans le milieu à analyser est un paramètre important des capteurs chimiques. L'une des principales difficultés dans ce domaine est de trouver un matériau présentant une affinité très forte pour une classe d'ions tout en ayant une sélectivité faible pour les autres espèces chimiques [3].

•Ammonium NH_4^+

La membrane du capteur d'ammonium NH_4^+ est réalisée sur la matrice *PVC* avec la zéolithe comme ionophore, c'est un matériau inorganique non conducteur. L'implication de ce type de matériaux a fait l'objet de nombreux travaux de recherche en électrochimie analytique [4]. Le principe est basé sur le couplage de l'électrochimie avec la double propriété d'échange d'ions et de sélectivité de taille qu'offrent les zéolithes : une fois échangée par un cation électroactif, l'électrode modifiée par les zéolithes devient sensible à tout cation de petite taille susceptible de libérer le médiateur par échange ionique.

L'électrolyte utilisé doit contenir un cation de grande taille (supérieure à la taille des pores de la zéolithe) de manière à être indifférent vis à vis de l'échange du médiateur, tout en maintenant élevée la conductivité du milieu [5,6].

Pour la détection des ions ammonium, la membrane polymérique se compose de 7mg de zéolithe, 30% *PVC*, 70% plastificateur *DOP* par rapport à la masse totale du mélange ; tous ces éléments ont été dissous dans 0,75ml de *THF* et un volume de 5µl a été déposé sur l'électrode de platine à l'aide d'une micropipette ; laisser sécher pendant 2h de temps puis immerger dans une solution de nitrate d'ammonium 0.1M pour le conditionnement pendant 6h. L'épaisseur de la membrane ainsi que le temps d'immersion ont été optimisés.

• Ion mercure (II)

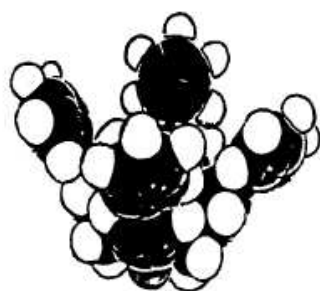
Après avoir optimiser les différents protocoles de mise en œuvre du capteur Hg^{++} , nous avons préparé la membrane polymérique en mélangeant respectivement les proportions de 8% d'éthylenediaminetétracétique *EDTA* (ionophore), 33% chlorure de polyvinyle (*PVC*), 66% dioctylphthalate (*DOP*) ensuite le mélange est dilué dans 1ml de *THF*, un volume de 5µl est déposé sur l'électrode de travail en platine, laisser sécher pendant 2h puis l'immerger dans une solution de chlorure de mercure 0.1M pendant 1/2h.

L'*EDTA* est couramment utilisé d'une part pour estimer la biodisponibilité des métaux dans les sols agricoles et d'autre part pour assurer la spéciation fonctionnelle des polluants dans les sols et sédiments [7], ce réactif a l'aptitude à simuler des phénomènes susceptibles d'avoir lieu sur les sites expérimentaux ou à reproduire des conditions extrême qui permettent d'évaluer la mobilité maximale des métaux. Enfin l'*EDTA* n'est pas seulement l'un des réactifs les plus utilisés en agronomie pour prévoir la biodisponibilité, c'est par ailleurs un complexant puissant susceptible d'être utilisé en décontamination des sols pollués par des éléments trace métallique [8] Il forme avec les espèces métalliques des composés stable et soluble [9] ; de plus il s'agit de l'un des complexant industriel le plus largement utilisé, qui, du fait de sa faible biodégradabilité persiste dans les eaux naturelles de rivière, lac et nappes [7].

• **Ion cadmium Cd^{++}**

De même pour la détection du cadmium, les protocoles de la mise au point du capteur Cd^{++} ont été optimisés. Le mélange est composé de 8%, 67 % et 33 % respectivement calix[4]arène, *PVC* et *DOP*, dilué dans 0,5ml de chloroforme, ensuite un volume de 5 μ l a été déposé sur l'électrode en platine. Le temps de séchage est 2h c'est le temps nécessaire pour l'évaporation du solvant ; le conditionnement de la membrane s'effectue par l'immersion de l'électrode modifiée dans une solution de 0,1M $CdCl_2$ pendant 1h de temps.

Les calixarènes, en particulier des calix [4]arène, ont été largement utilisés pour la reconnaissance sélective des cations, des anions et des molécules neutres, sa structure est particulièrement favorable à la complexation des cations alcalins, des métaux lourds. Les ligands ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés ionophoriques (utilisation de ces ligands comme complexant, extractants et transporteur des cations alcalins). Le préfixe calix signifie « vase » ou calice (en latin calix) et le suffixe arène indique la présence de noyau aromatique formant le macrocycle dont le nombre de noyau aromatiques du macrocycle est indiqué entre crochet et inséré entre les termes « calix » et « arène » fig. 1. Selon cette nomenclature le tétramère cyclique de Zinke et Ziegler se nomme le p-ter-butyl-calix[4] arène.



calixarène



calix crater

Fig. 1: Origine du terme « calixarène » appliqué aux oligomères de A. Zinke.

La numérotation des positions sur p- tet- butyl- calix[4]arène ainsi que les représentations les plus usuelles sont données dans la fig2 [10].

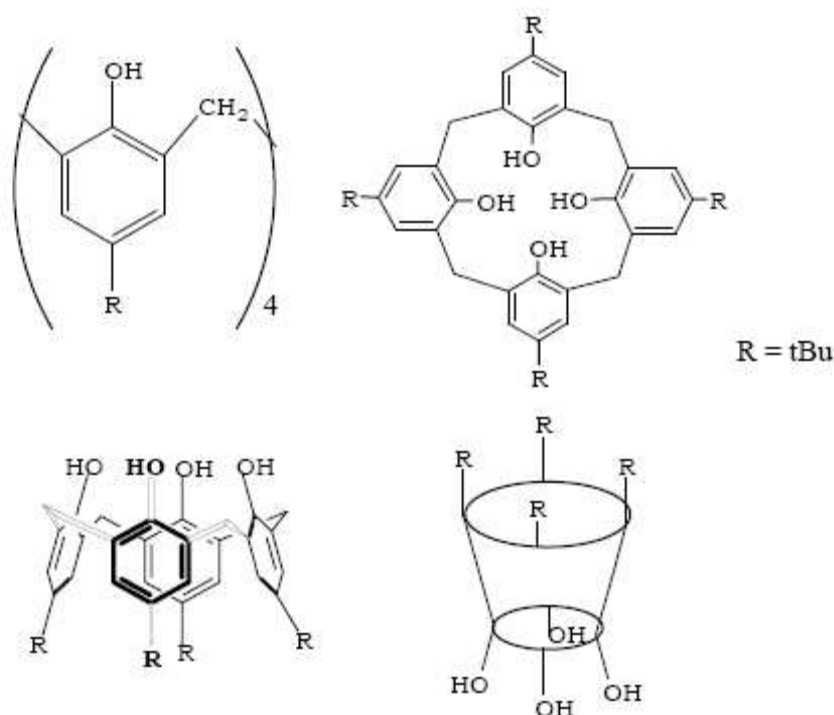


Fig.2 : Différentes représentations du p-tert-butylcalix[4]arène.

IV.2.2 : EFFET DE LA TENSION DE POLARISATION

Afin de déterminer l'influence de la tension de polarisation sur les réponses fréquentielles des capteurs, nous avons balayé la tension de $-0,3V$ à $0V$, c'est la gamme de potentiel pour laquelle l'électrode plongée dans l'électrolyte ne subit aucune réaction électrochimique, cette propriété est très importante pour la suite des expériences réalisés.

En générale on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution. Nous avons choisi de travailler dans des solutions neutres pour obtenir une valeur faible de potentiel d'oxydation ; comme le montre la fig.3. Les effets de la tension sur la réponse fréquentielle du capteur ne sont pas négligeables et l'impédance du système est plus faible.

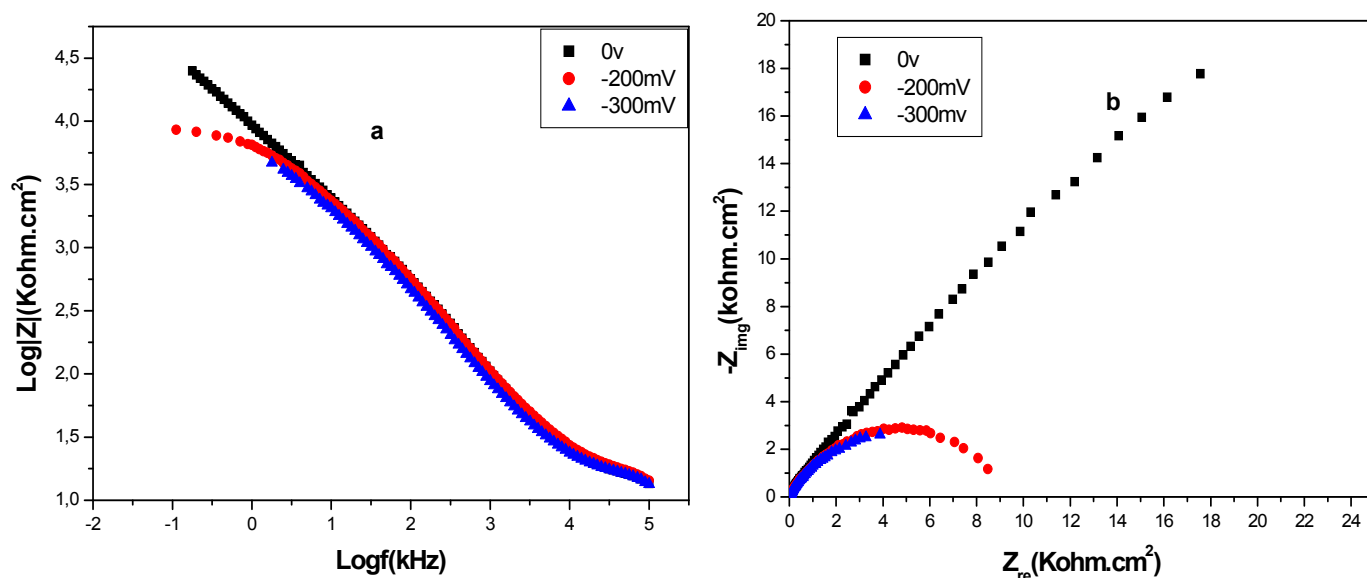


Fig.3 : Optimisation de la tension de polarisation : $0V$, $-0,2mV$, $-0,3mV$

Fréquence $100kHz - 100mHz$. Electrolyte support $NaCl$, $pH \approx 6$

Nous assistons à un courant non faradique produit par l'application d'un potentiel à l'électrode et provient du réarrangement des ions en solutions à la surface de l'électrode, c'est un courant intrinsèque à toutes les méthodes électrochimiques. En appliquant un potentiel négatif de $(-0,2V)$ dans une gamme de fréquence $100kHz$ à $100mHz$, il y aura augmentation de la concentration des cations de la solution à la surface de l'électrode, causant un déplacement des électrons pour balancer les charges de part et d'autre de l'interface électrode/électrolyte.

IV.2.3 : ESSAI A BLANC

Nous nous attacherons à analyser la réponse des électrodes modifiée sans couche sensible afin de mettre en évidence les effets dus aux électrodes elles mêmes ou à la solution à analyser puis nous étudierons les effets dus à la couche sensible, cette étude portera aussi bien sur les courbes impédancemétrique que sur les voltammogrammes. La caractérisation a été réalisée dans des solutions supports de concentration décimolaire ($0,1M$) qui assurent une force ionique stable ; notre choix

s'est porté sur les nitrates de potassium et chlorure de sodium. La gamme de fréquence choisie varie entre 100kHz - 100mHz . L'amplitude de la tension alternative a été fixé à 10mV et la tension de polarisation à $-0,2\text{V}/\text{SCE}$. Des graphes impédancemétrique (diagrammes de Nyquist et diagramme de Bode) fig.4. Illustrent les phénomènes d'échange interpréter par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique.

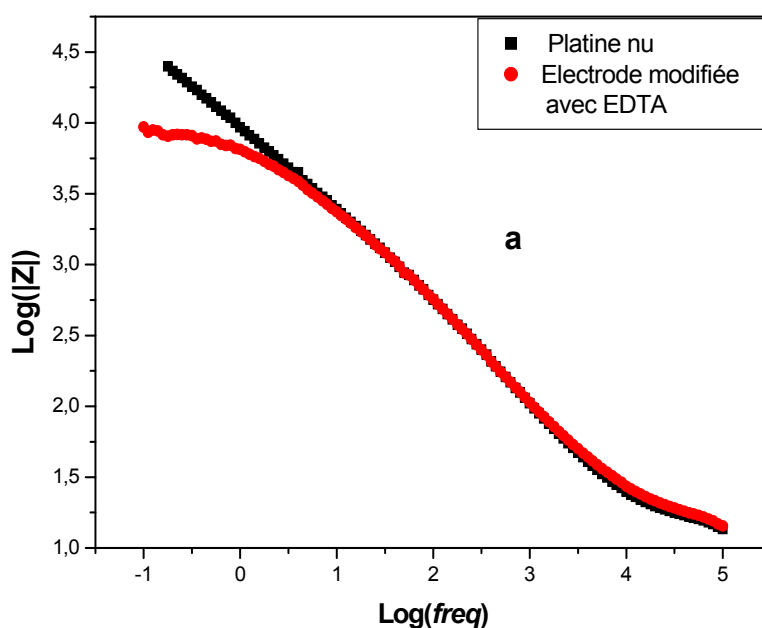


Fig.4 : (a) digramme de Bode platine nu et électrode modifiée avec EDTA

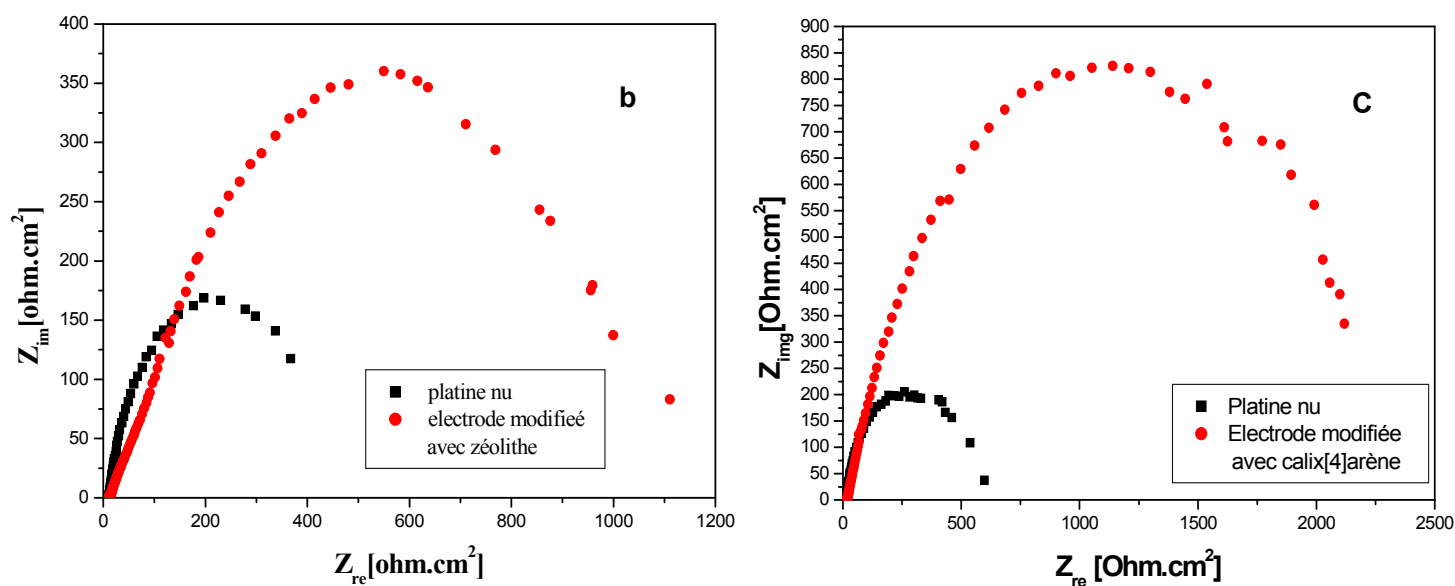


Fig.4 : (b) Nyquist Z platine nu et électrode modifiée avec zeolithe

(c) Nyquist Z platine nu et électrode modifiée avec calix [4]arène

La mise en contact d'une électrode métallique et d'un électrolyte se voit accompagnée de l'apparition d'une impédance non faradique de type capacitive et le transfert de charge à l'interface métal/solution peut être modéliser par l'association en parallèle d'une impédance faradique généralement représenté par une résistance de transfert de charge R_{tc} et une capacité de double couche électrique C_{dl} représenté par un circuit simple (fig.5.).

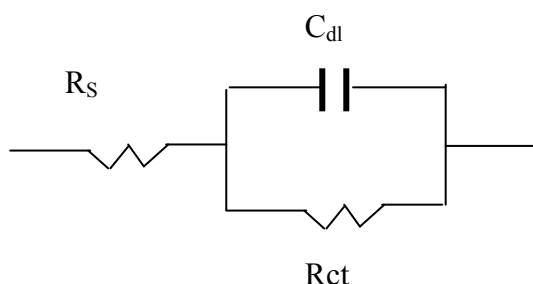


Fig.5 : circuit équivalent simple

La valeur de l'impédance dépend de plusieurs facteurs qui sont la nature du couple métal/électrolyte, la fréquence du signal traversant l'interface et la densité de courant.

IV.2.4 : ANALYSE DES SPECTRES D'IMPEDANCE

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes Nyquist ou de Bode des grandeurs physiques représentatives ; ceci peut-être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit équivalent (*CEE*) composé d'un certains nombres d'éléments simples tels que la résistance de transfert, la capacité de double couche...etc.

Lorsque l'espèce à détecter se fait piégée par la couche sensible, l'impédance électrique de cette couche s'en trouve modifiée et c'est à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique qu'on met en évidence la sensibilité de la membrane et l'affinité de l'ionophore vis-à-vis de l'ion à détecter.

IV.2.4.1 : SENSIBILITE

Toute mesure de grandeur physique, chimique, biologique, par un système de détection sont soumise à des facteurs d'influence qui viennent perturber la réponse du capteur. Dans ces conditions, il est nécessaire de s'affranchir, autant que faire se peut, des perturbations engendrées par ces grandeurs. C'est pour cela que l'instrumentation de mesure fait appel à des circuits complexes et notamment, des circuits différentiels qui permettent d'éliminer les effets indésirables tel que ceux de la température, de la lumière, etc. [11, 12,13].

En outre, dans le cas des capteurs chimiques chemFETS, la sensibilité et la sélectivité du capteur dépendent fortement des propriétés de la couche sensible. Bien évidemment, trouver un matériau qui soit sensible à un seul type d'ions n'est pas une chose aisée, et de nombreux travaux se sont ainsi tournés vers l'utilisation et le développement de circuit différentiel afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs chemFETS ainsi que de réduire les effets non souhaitables.

• Ions NH_4^+

Pour mettre en évidence la sensibilité du capteur NH_4^+ , nous avons choisi la gamme de concentration de NH_4^+ de 10^{-1} à 10^{-6} M, cette gamme est suffisante pour estimer la qualité des eaux superficielle. La fig. 6. illustre le spectre d'impédance réalisé suite à l'injection successive de $80\ \mu l$ des différentes concentrations de nitrate d'ammonium ; dans le but de la compréhension et de l'identification des mécanismes réactionnels se produisant à l'interface électrode/électrolyte nous avons tracé le spectre avant l'injection des concentration de NH_4^+ .

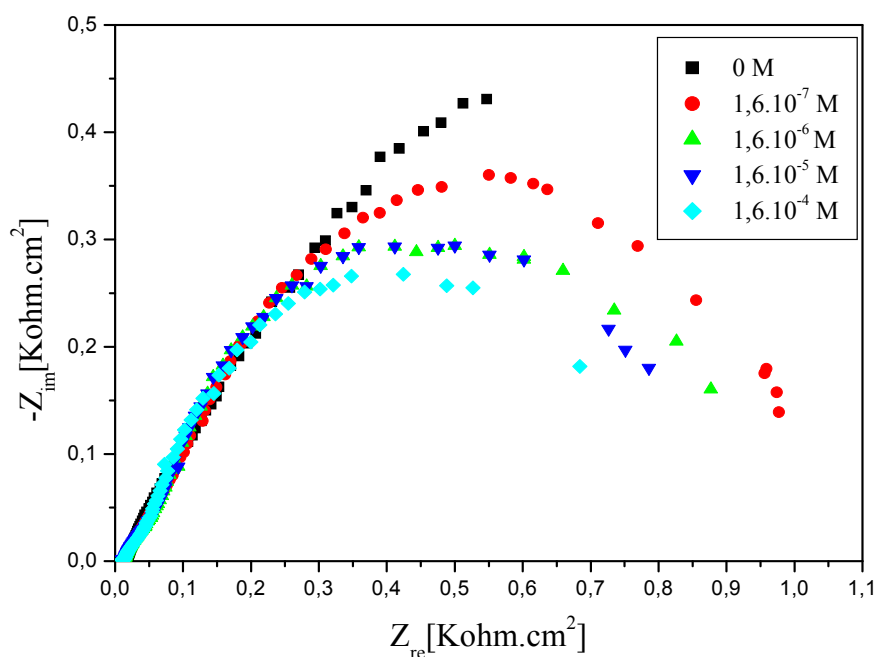


Fig.6 : Spectre d'impédance avant et après l'injection de NH_4^+ à différentes Concentrations : électrolyte support NH_4Cl , $pH \approx 6$.

L'amplitude de la perturbation du signal en potentiel est faible $10mV$, la plage de fréquence étudiée est de $100kHz$ à $100mHz$. La forme des spectres d'impédances est approximativement un demi-cercle qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration NH_4^+ .

• Ion Hg^{2+}

Nous avons estimé la sensibilité du capteur Hg^{++} vis-à-vis de l'ion Cd^{++} ; mais dans un premier temps nous avons eu besoin de tracer les spectres d'impédance correspondant à la variation des différentes concentrations des ions Hg^{2+} (fig.7).

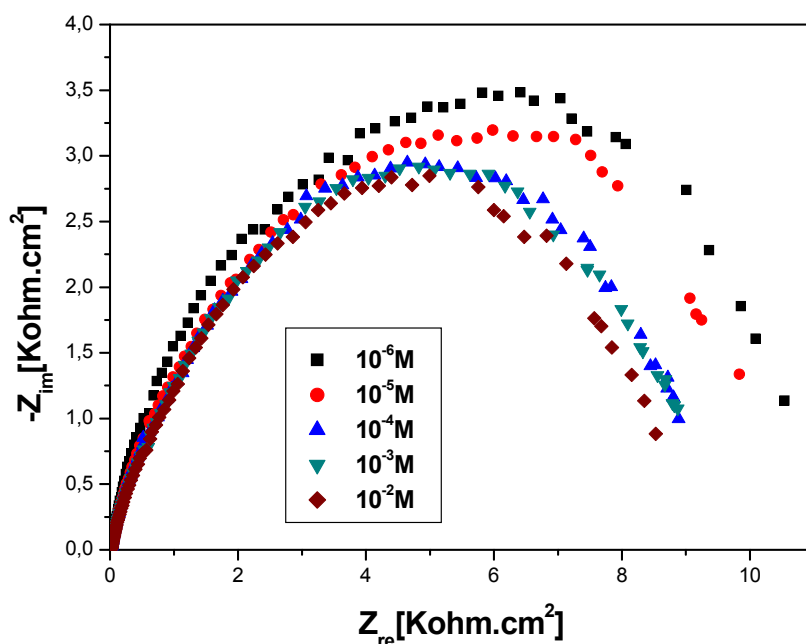


Fig.7 : Evolution des spectres d'impédance de $Hg(II)$ à différentes Concentrations, $pH \approx 6$ électrolyte support à $0,1M$.

Nous observons que la forme du spectre est un demi cercle ; à haute fréquence il y a une superposition des spectres mais à basse fréquence le demi cercle diminue au fur et à mesure que la concentration des ions à détecter augmente. On dit que la partie basse fréquence caractérise les phénomènes interfaciaux .

La notion de sensibilité se traduit par la pente de la courbe module de Z en fonction de la concentration injectée de l'ion Hg^{++} et Cd^{++} (fig.8) la valeur de Z relative aux différentes concentrations est déterminée à partir d'une polarisation de $-0,2V/SCE$ à une fréquence de $1Hz$. On voit que l'effet de la pente est plus significatif pour les ions mercuriques que pour les ions Cd^{++} .

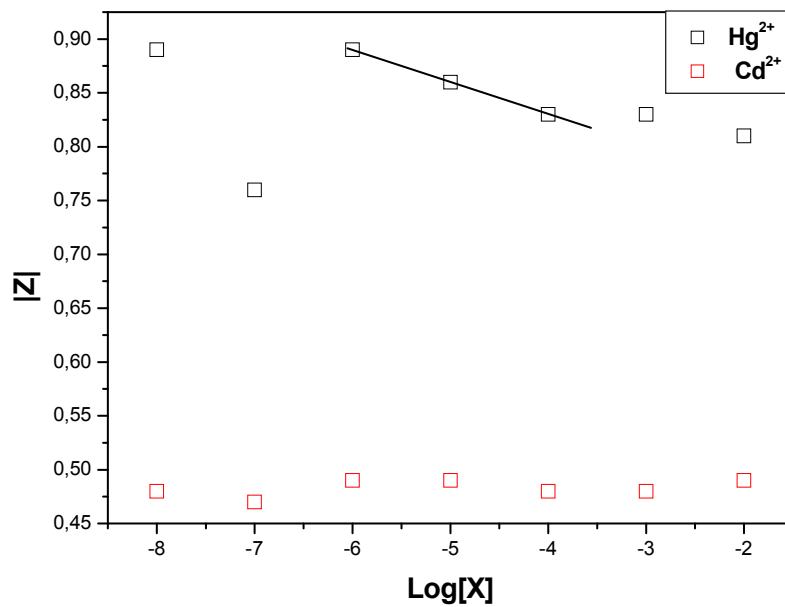


Fig.8 : Réponse de l'électrode modifiée vis-à-vis de l'ion Hg^{2+} et Cd^{2+}
Electrolyte support $NaCl$ $0,1M$ $pH \approx 6$.

• Ion Cd^{2+}

L'estimation de la sensibilité du capteur Cd^{++} est déterminée par rapport au platine nu c'est-à-dire nous avons tracé la variation du logarithme du module Z/Z_0 en fonction des différentes concentrations de l'ion Cd^{++} (fig.10). La valeur du module Z est déduite à partir des spectres d'impédance (fig.9) tracé pour l'électrode modifiée par le calix [4] arène à différentes concentrations en ion Cd^{++} .

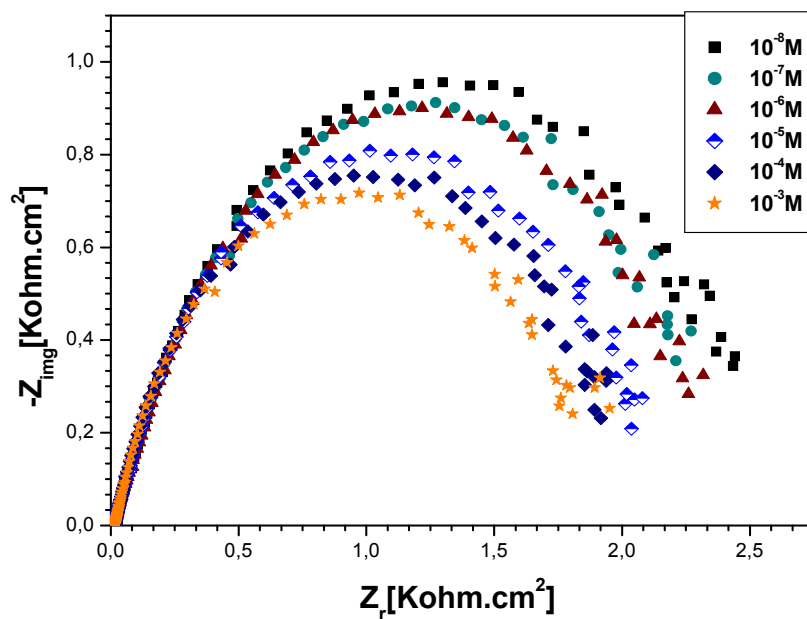


Fig.9 : Evolution des spectres d'impédance de l'ion $Cd(II)$ à différentes Concentrations. Electrolyte support KNO_3 0,1M , $pH \approx 6,7$

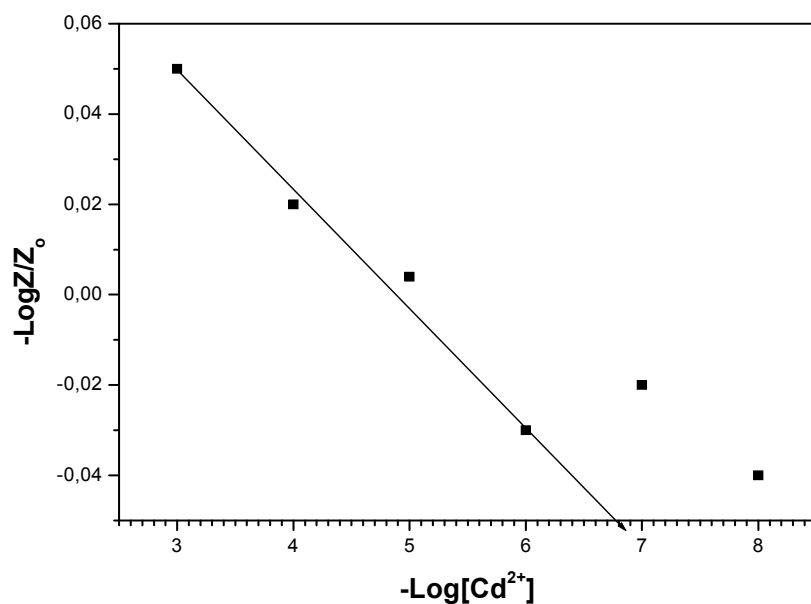


Fig.10 : la variation du logarithme du module Z/Z_0 en fonction des différentes Concentrations de l'ion Cd^{++}

La valeur du module Z_0 est déduite à partir des spectres d'impédance du platine nu suite à l'injection des différentes concentrations de Cd^{++} tout en posant les mêmes conditions en polarisation ($-0,2V / SCE$) et de fréquence ($1Hz$).

On remarque que la pente est significative, ce qui traduit la sensibilité de l'ionophore à l'ion cadmium.

IV.2.4.2 : LIMITE DE DETECTION

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

• Ion NH_4^+

Nous avons étudié les caractéristiques analytique de la membrane ionosensible déposée à l'aide d'une micropipette sur l'électrode indicatrice en platine ; à partir de la (fig.11) qui Correspondant à la variation de la résistance de transfert R_{tc} en fonction de $\log[NH_4^+]$. On déduit deux zones, une zone linéaire pour des concentrations élevées $1 \leq pNH_4^+ \leq 4$; C'est le domaine pour lequel la sensibilité demeure constante et une zone de saturation qui correspond aux $pNH_4^+ \geq 5$.

La limite de détection est obtenue à $10^{-7}M$, c'est le point d'intersection des deux zones.

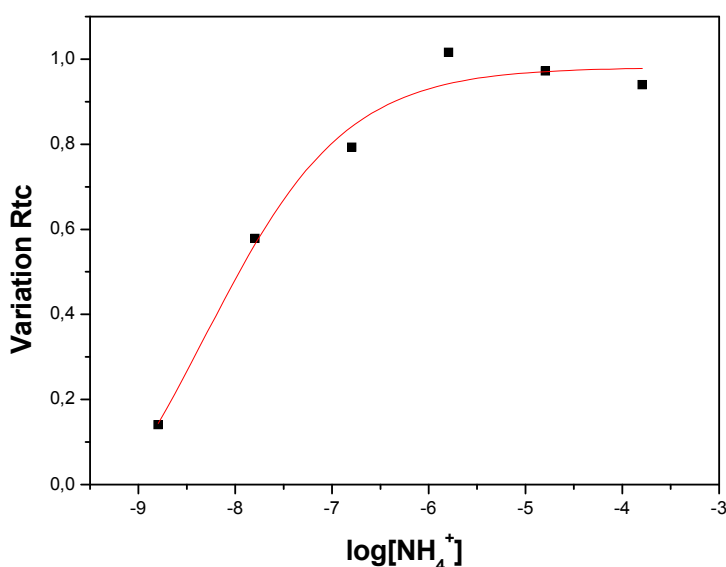


Fig.11 : Variation de la résistance de transfert en fonction du $\log[NH_4^+]$

• Ion Hg^{++}

La limite de détection est déterminée à partir de la courbe de la résistance de transfert de charge en fonction de $p[Hg^{++}]$ (fig.12).

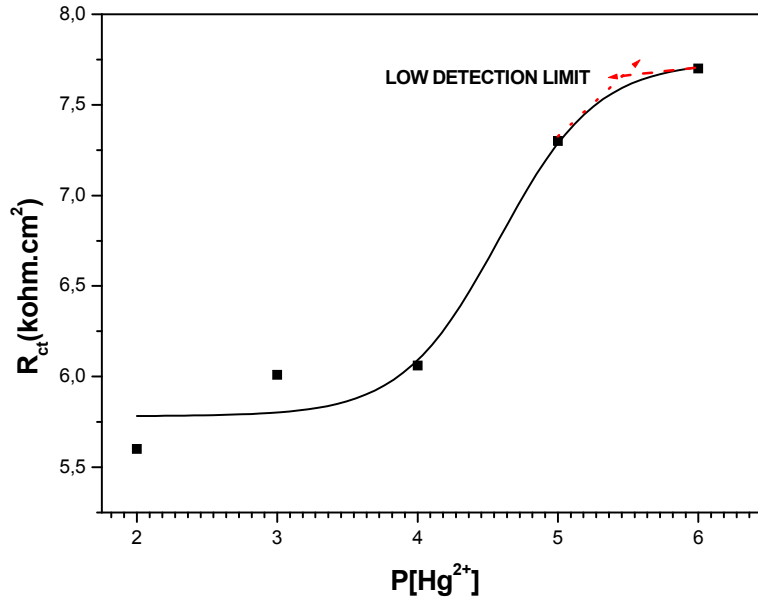


Fig.12 : Variation de la résistance de transfert en fonction du $p[Hg^{2+}]$

On remarque que R_{tc} diminue quand pHg^{++} augmente ; le domaine de linéarité est relatif au domaine de concentration $4 \leq pHg^{++} \leq 5$ et la limite de détection est de l'ordre de $10^{-5,7} M$.

• Ion Cd^{++}

De la même façon que l'ion mercurique Hg^{++} , la limite de détection est déduite à partir de l'exploitation des données de la (fig.13) qui correspond à la variation de R_{tc} en fonction de pCd^{++} ; le domaine de linéarité relative au concentration $4,5 \leq pCd^{++} \leq 6$ et la limite de détection est de l'ordre de $10^{-6,9} M$.

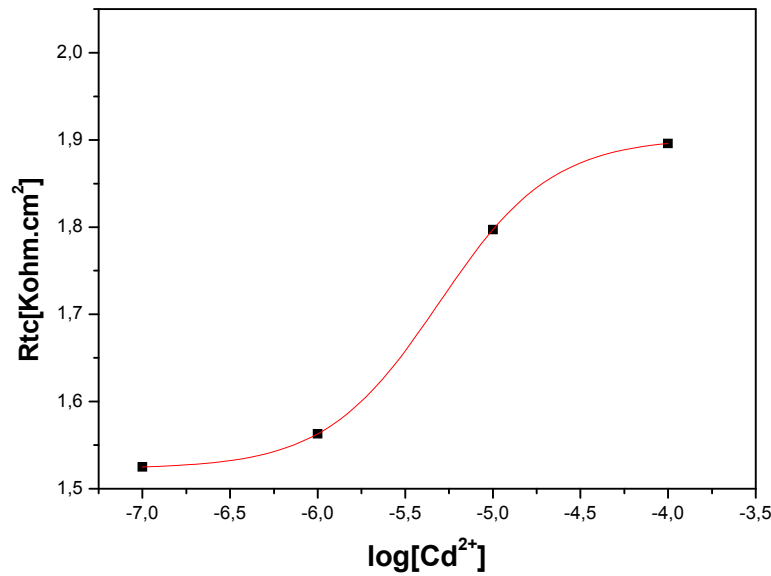


Fig.13 : Variation de la résistance de transfert en fonction de $\log[Cd^{2+}]$.

IV.2.4.3 : DETERMINATION DU TAUX DE RECOUVREMENT DE L'ELECTRODE DE PLATINE

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

A partir de l'équation (1) [14] le taux de recouvrement vaut :

$$\theta = 1 - \frac{R_{tc\text{platinenu}}}{R'_{tc\text{electrode modifiée}}} \quad (1)$$

R_{tc} : Résistance de transfert de charge du platine nu

R'_{tc} : Résistance de transfert de charge de l'électrode modifiée.

Le tableau ci-dessous englobe les valeurs du taux de recouvrement relatives au trois cas étudiés.

Tableau 1 : Taux de recouvrement calculés à partir des valeurs de simulation

Ions	Ionophore	R_{tc}	R'_{tc}	$\theta\%$
NH_4^+	Zéolithe	2,087	1,12	86
Hg^{2+}	EDTA	2,087	5,684	63,2
Cd^{2+}	Calix[4]-arène	2,087	3,910	47

Nous observons que le comportement de l'électrode de travail en platine est le même dans les deux milieux KNO_3 et $NaCl$ cela est traduit par les valeurs de la résistance de transfert. Le taux de recouvrement de l'électrode modifiée par le calix est inférieur à 50% puisque le calix est connu par sa propriété de porosité.

IV.2.4.4 : REPRODUCTIBILITE

L'expérience a été réalisée avec différentes électrodes modifiées destinées à la détection des ions (NH_4^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+}). La réponse du signal est toujours la même caractérisée par un demi cercle dans le plan Nyquist Z mais la sensibilité a tendance à se varier, cette variation provient sans doute du fait qu'il est impossible de former, avec une bonne reproductibilité, une couche de membrane possédant les même caractéristiques (épaisseur, homogénéité).

IV.2.4.5 : DUREE DE VIE

Afin d'étudier le vieillissement des électrodes modifiées par une membrane polymérique, plusieurs séries de test ont été réalisées avec la même électrode. Entre chaque série de mesure les électrodes sont séchées puis stockées à l'air et à température ambiante pendant une durée d'un mois toutefois la sensibilité commence à diminuer cela est dû au vieillissement de l'électrode.

Le temps d'une électrode polymérique à base de *PVC* est relativement court, car après 4 semaines, aucune mesure significative ne peut plus être effectuée ; il semble donc qu'une modification (vieillissement affecte la surface de l'électrode lors de l'utilisation prolongée (décollement de la membrane polymérique)).

IV.2.5 : ESSAI DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

La voltamétrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel E (excitation) variant linéairement avec le temps définissant la vitesse de balayage, la réponse en courant induit (signal) permet de tracer des courbes de polarisation $I = f(E)$ caractéristiques des phénomènes électrochimiques qui s'effectue à la surface (fig.14).

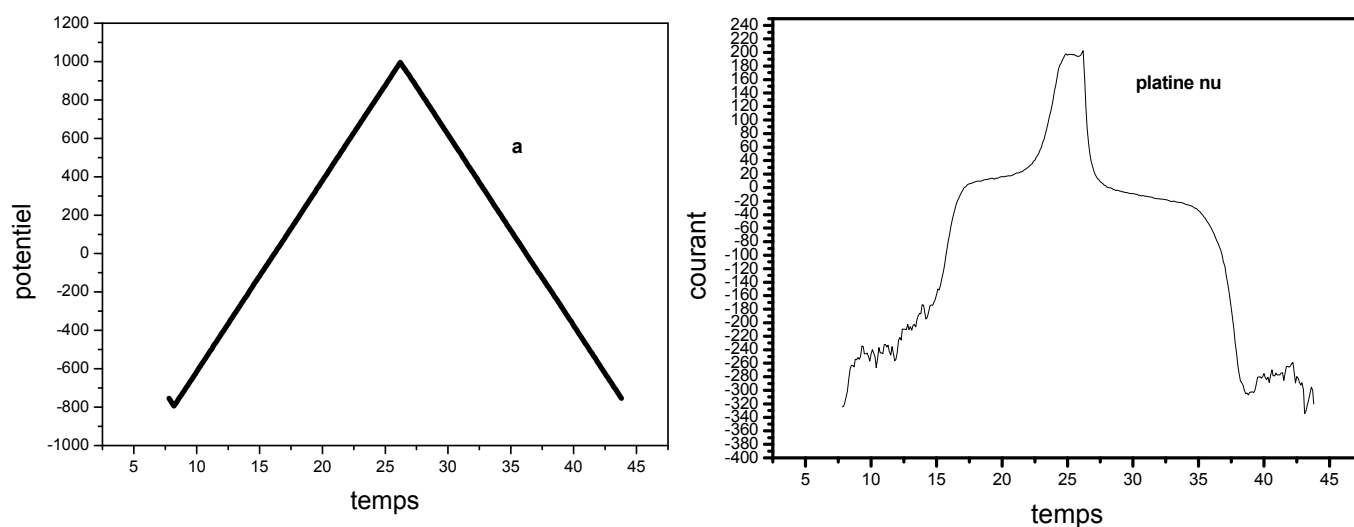


Fig.14. (a) : profil de la variation du potentiel en fonction du temps

fig.14 (b) : variation du courant en fonction du temps

IV.2.5.1 : ESSAI A BLANC

La plage de potentiel que nous avons imposé est $-0,8V$ à $0,8V$ avec une vitesse de balayage $100mV/s$ et les voltamogrammes ont été enregistrés dans des solutions d'électrolyte support ne contenant pas de substance électroactive, KNO_3 ou $NaCl$ $0,1M$. Nous avons d'une part tracé les voltamogrammes comparatif de l'électrode modifiée avec *EDTA* destiné à la détection de l'ion Hg^{++} et du platine nu fig.15.

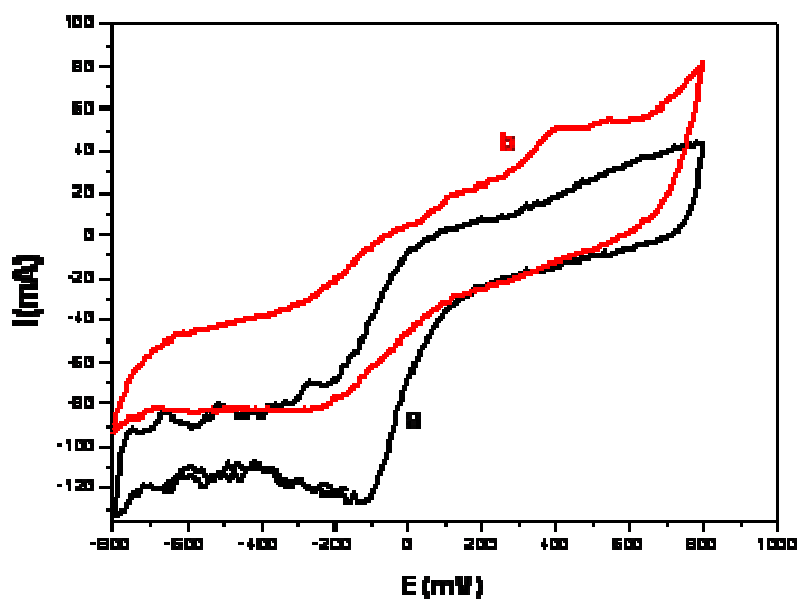


Fig.15 : Comparaison du voltamogramme à $0,1M$ de $NaCl$: (a) platine nu, (b) électrode Modifiée avec $EDTA$ destinée à la détection de l'ion $Hg(II)$.

Et d'autre part comparer les voltamogramme réalisé de l'électrode modifiée avec seulement du polymère et puis polymère ionophore (calix [4]) dans le cadre de la détection de l'ion Cd^{++} (fig.16).

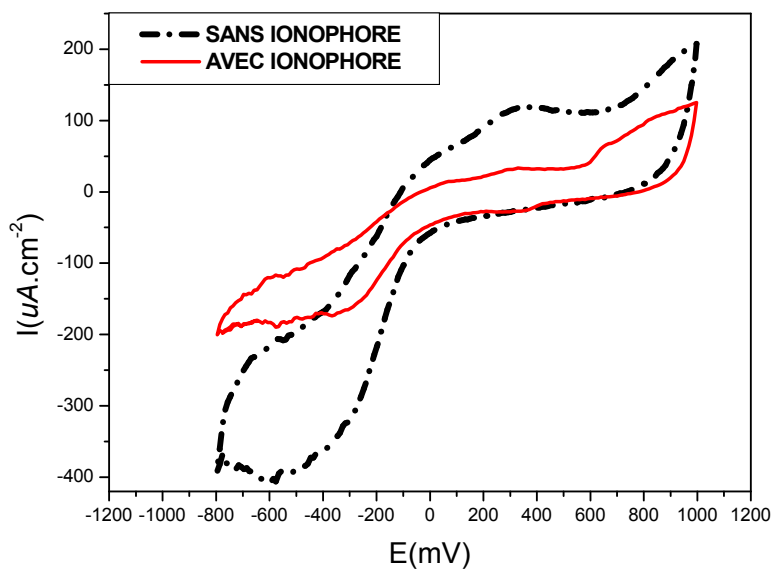
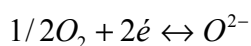


Fig.16 : Comparaison du voltamogramme à $0,1M$ de $NaCl$ d'une électrode modifiée avec ionophore (calix) et sans ionophore destinée à la détection de l'ion $Cd(II)$

Le potentiel imposé témoigne de la réversibilité du système ; la vitesse de transport de charge est infiniment rapide par rapport à la vitesse de transport du réactif. A partir des deux figures 14 et 15 nous observons un courant constant sur une vaste plage de potentiel, c'est un courant capacitif produit par la double couche électrique de ce fait on peut assimiler le voltamogramme d'une électrode modifiée à la charge et décharge d'un condensateur. On retrouve le comportement d'un pseudo-condensateur en solution.

Toutefois le voltamogramme de l'électrode modifiée avec du polymère (non conducteur) sans ionophore est assimilable au voltamogramme du platine nu immergé dans une solution d'électrolyte support.

En suivant le diagramme selon le sens croissant du potentiel on retrouve un pic anodique qui correspond à l'oxydation de l'hydrogène, lorsqu'on inverse la direction du balayage, nous observons un pic cathodique qui correspond à la réduction de l'oxygène.



IV.2.5.2 : INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE

Nous avons appliqué le même balayage de potentiel ($-0,8V$ à $0,8V$) avec différentes vitesses (10, 20, 50, 100 mV/s) pour tracer des voltamogramme du platine nu immergé dans une solution de KNO_3 0,1M ; en exploitant la fig.17 nous constatons que l'allure des voltampérogrammes correspond à un système électrochimique rapide, la formes des courbes voltamproétrique est insensible aux facteurs physiques susceptible de modifier la vitesse de la réaction électrochimique. De ce fait nous avons choisi de travailler avec des vitesses relativement élevées, cette rapidité permet d'améliorer la reproductibilité des résultats en diminuant les fluctuations dues à des contaminations.

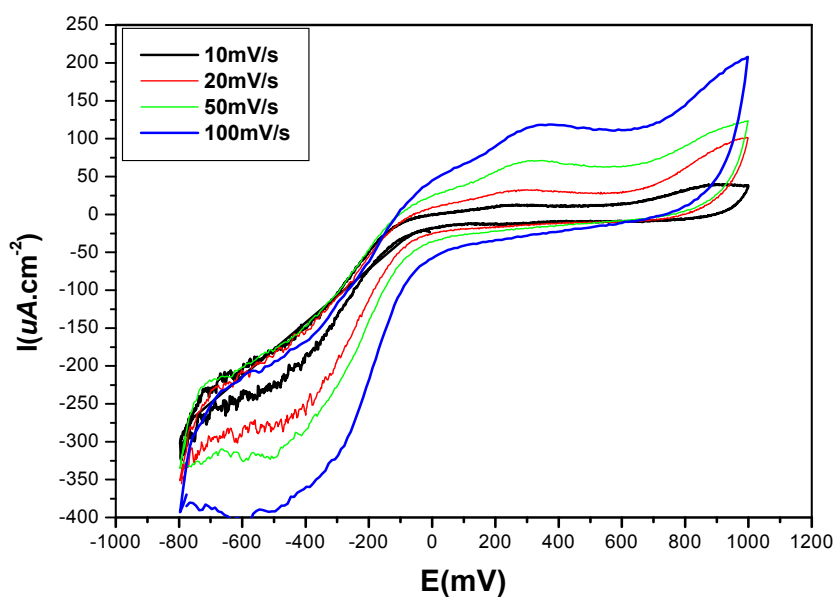


Fig.17 : voltamogramme du platine nu immergé dans une solution de KNO_3 $0,1M$ à différente vitesse de balayage

En maintenant la vitesse de balayage $100mV/s$, nous avons tracé des voltamogrammes réalisés avec l'électrode modifiée par la membrane polymérique immergée dans une solution de nitrate de potassium $0,1M$ $pH \approx 6,7$ dans laquelle la concentration en $CdCl_2$ varie entre 10^{-8} à $10^{-3} M$ (fig.18).

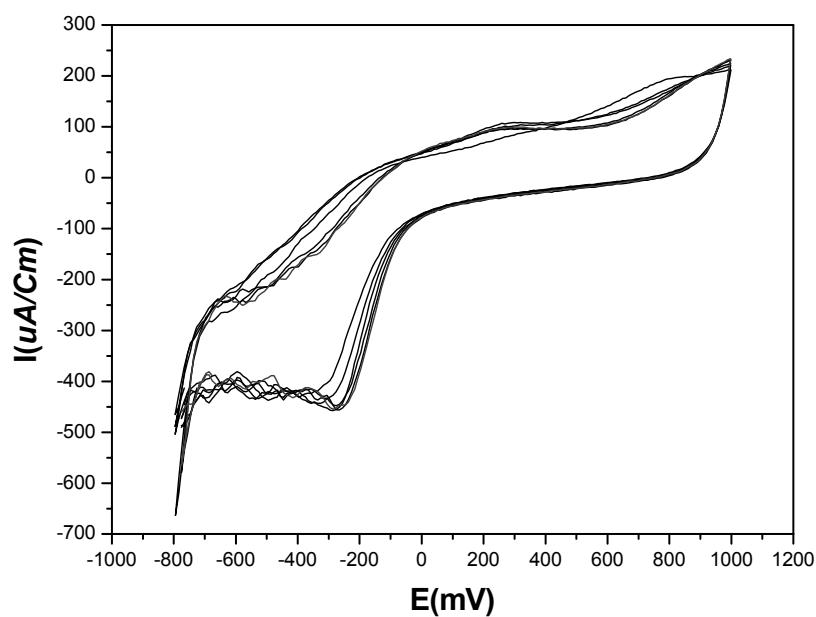


Fig.18 : voltamogrammes de l'électrode modifiée à différentes concentrations de l'ion $Cd(II)$. électrolyte support $0,1M$ $pH \approx 6,7$; vitesse de balayage $100mV/s$

A partir de la figure 18 nous constatons que le courant faradique (I_F) n'a pas eu lieu ce qui traduit qu'il n'y a pas d'espèces électroactives qui puissent produire ce type de courant (I_F); nous observons un plateau de potentiel, pas de pic apparent en termes d'intensité de courant et de potentiel, la vague du potentiel se traduit par une faible charge surfacique (Q_{dl}) de l'ordre de $-3mC.cm^{-2}$ donnée par l'air sous la courbe dans la région du plateau et obtenue par l'intégration de l'intensité de courant en fonction du temps(fig.19)

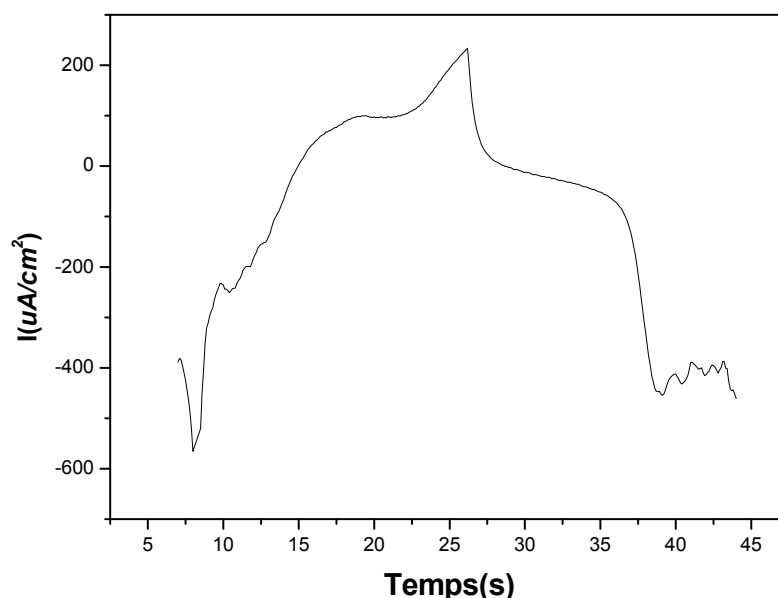


Fig.19 : Intégration de l'intensité de courant en fonction du temps

Les valeurs des densités de courant mesurées d'après la(fig.18) varient respectivement de 213 à 233 $\mu A.cm^{-2}$ et la variation du courant en fonction des concentrations en Cd^{2+} est représentée sur la(fig. 20).

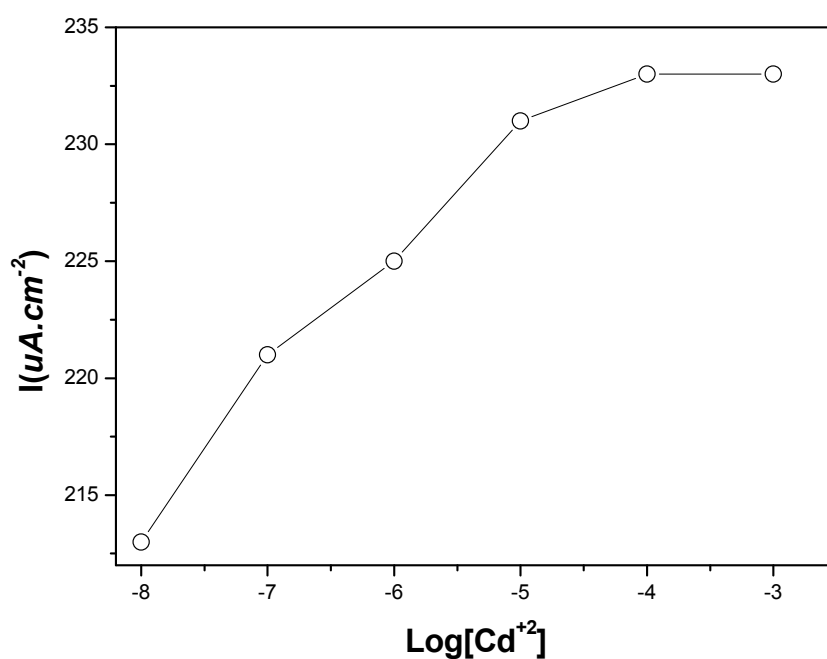


Fig.20 : Variation du courant en fonction de différentes concentrations de l'ion $\text{Cd}(\text{II})$.

Cette variation est non linéaire ce qui traduit que le processus non faradique emporte sur le processus faradique. En conclusion on peut dire que l'électrode modifiée par le calix [4] semble être parfaitement adaptée pour la détection de l'ion Cd^{2+} .

CONCLUSION

La spécificité d'un capteur est obtenue par l'adjonction de la couche chimiquement sensible ; toutefois les caractéristiques des capteurs (sensibilité et sélectivité) dépendent non seulement des couches sensibles mais aussi des structures des trois électrodes, des tensions appliqués et du type de dépôts réalisé. Enfin, dans ce paragraphe nous avons analysé la réponse des électrodes modifiées par spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltamétrie cyclique ; de ces résultats nous avons déduit un schéma électrique équivalent qui nous a facilité l'interprétation des différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte.

REFERENCES

- [1] Torbiero.B. « Developpement de microcapteurs electrochimiques pour l'analyse en phase liquide ». Thèse de doctorat université de Toulouse. 2006
- [2] Humenyuk.I. « Developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ». These de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse.2005
- [3] Brevet N 0013158, G Veriot, J-F Lipskier Procédé de fabrication de polymères de type polysiloxane, réticulé et capteurs chimiques utilisant ces polymères, 2002
- [4] Walcarius.A. « In Handbook of Zeolite Science and Technology ». Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, and Prabir K. Dutta, Marcel Dekker, New York (2003), Chap. 14, pp. 721-783.
- [5] Walcarius.A. « Factors affecting the analytical applications of zeolite modified electrodes: indirect detection of nonelectroactive cations ». *Anal. Chim. Acta*, 388 (1999), 79-91
- [6] Walcarius.A. « Flow injection indirect amperometric detection of ammonium ions using a clinoptilolite modified electrode ». V. Vromman and J. Bessière, *Sensors & Actuators*, B 56 (1999), 136-143
- [7] Pagotto.C. « Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols de sélements traces métalliques et les hydrocarbures domaine routier ».Thèse de doctorat université Poitier.1999
- [8] Gadras.C.D. « Influencedes conditions physico chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier ». Thèse de doctorat de l'université de Pau et des pays de l'Adour.2000
- [9] Charlot.G. « Methodes chimiques et physico chimiques ».Edition masson. Chimie analytique quantitative Tomel.p325
- [10] Jeguirim.Cheriaa.N. « Synthese d'amido-calix[4]arènes pour la complexation et la nanochimie ». Thèse de doctorat université Louis Pasteur. 2006
- [11] Merlos.A , Cabruja.E, Esteve.J. « New technology for easy and fully IC-compatible fabrication of backside-contacted ISFETs ». *Sensors and Actuators* , 1997, p. 228-231

[12] Matsuo.T, Esachi.M. « Methods of ISFET fabrication ». *Sensors and Actuators* Vol I, 1981, p. 77-96

[13] Bousse.L, Shott.J, Meindl.J.D. « A process for the combined fabrication of ion sensors and CMOS circuits ». *IEEE Electron Device Letters*, 9, 1 1988, p.44-46

[14] Sakly.N, Souiri.M, Fekih Romdhane.F, Ben Ouada.H,Jaffrezic-Renault.N. « Platinum electrode functionalized with calix[4] arene thin films for impedimetric detection of sodium ions ». *Materials science and engineering C* 21 2002.pp, 47-53

CHAPITRE V : LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE APPLIQUEE AUX ETUDES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

CHAPITRE V : LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE APPLIQUEE AUX ETUDES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

V.1 : CORROSION ET PROTECTION

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques, il s'agit, de gonflement ou de vieillissement du plastique, de pourrissement du bois ou encore d'érosion du granit,... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu, il s'agit de corrosion pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, Les propriétés du matériaux sont alors altérées.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériaux lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,.....), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,.....) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). [1]

V.1.1 : ORIGINE DE DIFFERENTS TYPES DE CORROSION

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs.

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement
- Paramètres physiques (température, convection, ...)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement....)

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, cependant, on rencontre régulièrement certains types de corrosion qui peuvent être classés en huit catégories.

- Corrosion uniforme : c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

- Corrosion galvanique : appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

- Corrosion caverneuse : est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessible à l'oxygène.

- Corrosion par piqûres : est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.

- Corrosion intergranulaire : est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

- Corrosion sélective : est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

- Corrosion érosion : est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

- Corrosion sous contraintes : est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. [2]

V.1.2 : INHIBITEURS DE CORROSION

Tout comme pour bien d'autre domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. néanmoins il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportent certaines eaux naturelles protégeait cette conduite, plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant

directement sur ces derniers, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minimales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaire « protecteurs ». La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la national association of corrosion engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [1]. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteur de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage ; il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. [3]

V.1.3 : INHIBITION EN MILIEU NEUTRE

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent considérablement si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique)). Alternativement, si on peut diminuer la vitesse la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, tels les benzoates, tartrates ou salicylates, qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction [3].

V.1.3.1 : INHIBITION PAR PASSIVATION

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits de refroidissements. Deux types d'inhibiteurs permettent d'obtenir ce phénomène :

- Les inhibiteurs oxydants
- Les agents tampons qui maintiennent un pH élevé au voisinage de la surface du métal.

Parmi les inhibiteurs oxydants, on trouve notamment les chromates et les nitrites. Les inhibiteurs oxydants augmentent la densité de courant partiel cathodique, de façon à permettre une passivation spontanée du métal. Le potentiel de corrosion se déplace alors du domaine actif au domaine passif. Une protection efficace avec les inhibiteurs oxydants n'est donc possible que si l'inhibiteur accède en quantité suffisante à toutes les parties de la surface exposée. Il faut donc maintenir une concentration suffisante d'inhibiteur et maîtriser les conditions hydrodynamiques.

En raison de leur toxicité, les inhibiteurs oxydants les plus puissants (chromates et nitrites) sont de moins en moins utilisés. Leur emploi se limite à certains systèmes à circuit fermé. On les remplace fréquemment par les molybdates ou les silicates.

Certains agents tampons maintiennent un pH élevé au voisinage de la surface métallique. Ils facilitent la passivation en abaissant la densité de courant de passivation et le potentiel de passivation. Présent en quantité élevée, ils évitent une acidification locale des endroits anodiques dans une pile de corrosion qui pourrait se former. Pour stabiliser le pH dans les domaines neutre ou alcalin, on emploie différents sels basiques, notamment des silicates, borates, carbonates et phosphates. Parfois on ajoute de la soude caustique en faible quantité. Elle permet d'augmenter le pH mais n'a pas d'effet tampon. [3]

V.1.3.2 : INHIBITION PAR PRECIPITATION

De nombreux inhibiteurs utilisés en milieu neutre forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation. Les polyphosphates et les organo-phosphates font partie de cette catégorie d'inhibiteurs. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

La formation de tartre sur l'acier dans les eaux naturelles constitue un autre exemple d'inhibition par précipitation. [3]

V.1.4 : CARACTERISATION DE L'EFFICACITE D'UN INHIBITEUR

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

-le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé :

$$\tau\% = \frac{u_0 - u}{u_0} * 100 \quad (1)$$

u_0 : est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, résistance de transfert.....) en l'absence de l'inhibiteur.

u : La mesure en présence de l'inhibiteur.

- Le coefficient d'inhibition ; Qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibitions devient très élevé.
- La concentration minimale efficace (*CME*), qui ne fait pas référence au comportement du système en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible ait été défini) [4]

V.2 : EVALUATION DE LA CORROSION PAR ETUDE ELECTROCHIMIQUE

V.2.1 : LE MODE D'ACTIONS DES INHIBITEURS

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [5] il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

a- Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté dans le plan Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie pouvant représenter un déphasage par rapport à l'axe des réels[6].

Dans la majorité des cas ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode. D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode [7]. A partir des mesures réalisées et en considérant que le comportement électrique d'une cellule électrochimique peut être modélisé par un circuit électrique, nous pouvons caractériser l'interface. En effet, les données expérimentales peuvent être comparées au résultat d'une simulation mathématique basée sur une théorie et un modèle physique. Si la corrélation est suffisante, on peut déduire les valeurs de chaque composant du circuit équivalent. Généralement le circuit est constitué par des résistances, des capacités, des éléments à phase constante (*CPE*) et des éléments inductifs. L'élément à phase constante est défini par : $-1 < n < 1$ est représentatif d'une série d'éléments en fonction des valeurs de n . Pour $n = -1$ la *CPE* représente une inductance, pour $n = 0$ une résistance pure, pour $n = \frac{1}{2}$ une impédance de Warburg, et pour $n = 1$ une capacité. L'élément à phase constante s'utilise également pour décrire un comportement diélectrique non idéal.

b- formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe ; pour un film suffisamment épais le spectre d'impédance dans le plan Nyquist est formé de deux boucles capacitatives plus ou moins découplées en fréquence. La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle de basses fréquences, au transfert de charge à l'interface. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles.

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus compétente du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition ; en effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de

transfert de charges peuvent être identifiés et quantifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système [8].

V.3 : MESURES ELECTROCHIMIQUES

V.3.1. : EVOLUTION DU POTENTIEL LIBRE

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive....) et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [9 ,10].

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abondons, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [11, 12,13].

V.4 : CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage à trois électrodes: une contre électrode en platine, une électrode de référence au calomel saturée (*ECS*), et l'électrode de travail de 1cm^2 de section, réalisée au laboratoire à partir des tuyaux en acier. L'acier retenu dans cette étude est un acier au carbone TS4 (norme ISO2604/II) dont la composition est la suivante [14]: C = 0,08 %, Mn = 0,52 %, Si = 0,21 %, P = 0,005 %, S = 0,007 % et du Fe. L'électrode de travail est polie à l'aide du papier abrasif jusqu'au grade 1200, puis rincée à l'eau distillée, nettoyée et dégraissée à l'acétone et séchée à l'air libre.

Le milieu corrosif est une eau dessalée destinée aux circuits de refroidissement du complexe Fertial, les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont les suivantes: TAC = 0,023 °f, TH = 0,055 °f, Cl = 0,23 °f, Salinité totale = 3,3 ppm pH = 6,2. Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ301 piloté par un ordinateur et le logiciel

Voltamaster 4, adapté aux mesures d'impédance au potentiel abandon et dans un domaine de fréquence

50Hz – 100mHz, (Fig.1) Avant chaque essai, on s'assure que toutes les électrodes sont immergées à la même profondeur dans la cellule, en assurant une agitation.

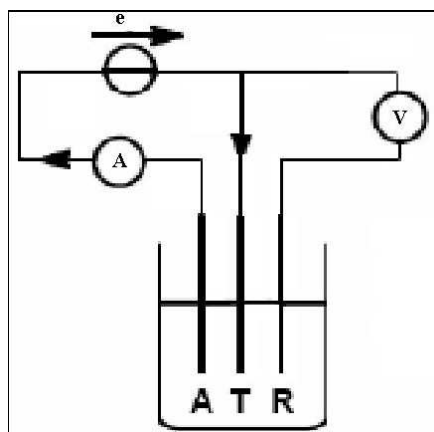


Fig. 1: Dispositif expérimental (montage à trois électrodes)

V.4.1 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN INHIBITEUR

La fig.2. Représente les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist Z à différentes concentrations en inhibiteur effectuée après 1h d'immersion à température ambiante au potentiel d'abandon et dans la gamme de fréquence:

50Hz – 100mHz .

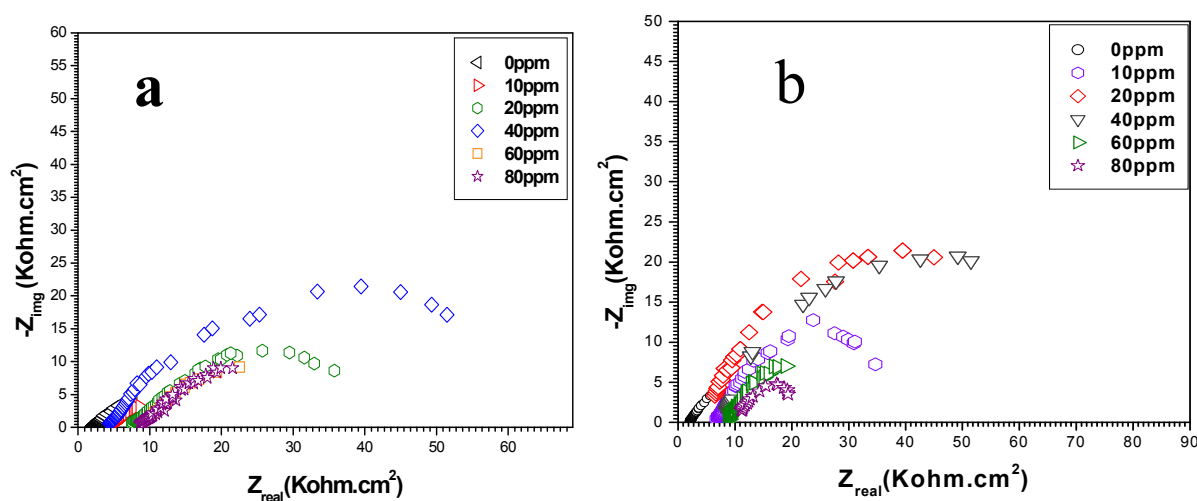


Fig. 2. Diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist Z au potentiel d'abandon, temps D'immersion 1 h (a) Hydrogale 593 (b) Hydrogale 693.

L'addition de l'hydrogale 593 et l'hydrogale 693 conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie caractérisant la formation d'une couche protectrice.

Nous constatons un déphasage par rapport à l'axe des réelles, fig. 2, qui pourra être expliqué par l'inhomogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (2), que l'on rend compte des inhomogénéités de surface [15, 16].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{c} (j\omega)^{-\alpha} \quad (2)$$

Z_{CPE} : Elément à phase constante; C : Capacité; j : Nombre complexe

ω : Pulsation ; α : Déphasage.

Le CPE devient la capacité quand le coefficient de déphasage est égal à 1.

$$Z_{dc} = \frac{-j}{c\omega} \quad (3)$$

Z_{dc} : Capacité double couche.

Le circuit électrique équivalent (CEE) proposé pour l'interface métal/électrolyte est Représenté par la figure 3.

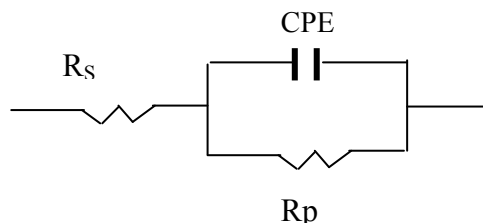


Fig. 3: Circuit électrique permettant la modélisation des spectres D'impédance

R_s : Résistance de l'électrolyte ; R_p : Résistance de transfert de charge; CPE : Elément à phase constante.

Tableau.1 : Paramètres de simulation obtenus au potentiel d'abandon

Inhibiteurs	Concentration (ppm)	R_{tc} (Kohm.cm ²)	$\varepsilon\%$
Hydrogale 593	0	15.76	
	10	34.51	54.33
	20	63.20	75.06
	40	79.28	80.12
	60	21.14	25.44
	80	17.19	8.31
Hydrogale 693	10	16.12	2.23
	20	47.05	66.5
	40	68.88	77.11
	60	29.87	47.23
	80	26.91	41.43

D'après le tableau 1 des paramètres de simulation nous constatons que la résistance de transfert augmente jusqu'à la concentration minimale efficace (*CME*) relative à 40 ppm, puis diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. La variation de la résistance en fonction de la concentration en inhibiteurs est illustrée à la fig.4.

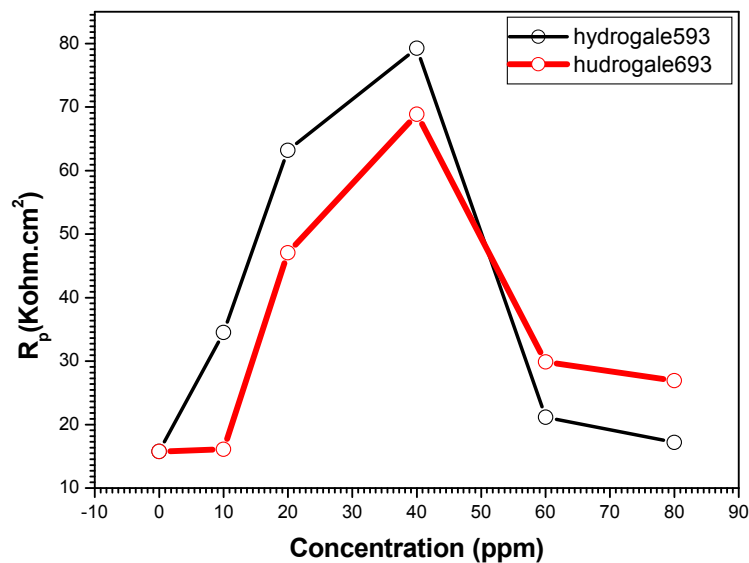


Fig.4: Variation de la résistance de polarisation en la concentration en inhibiteur.

L'oxygène dissous peut se réduire à la surface du métal ; Toutefois l'inhibition en milieu neutre semble être compliquer, par raison de la réaction du fer avec l'oxygène et l'eau qui peut donner naissance à une multitude de produit de corrosion, (hydroxyde de fer qui complique les processus d'adsorption).

La variation de l'efficacité inhibitrice (ε) de ces composés avec leurs concentrations est reportée sur la figure.5.

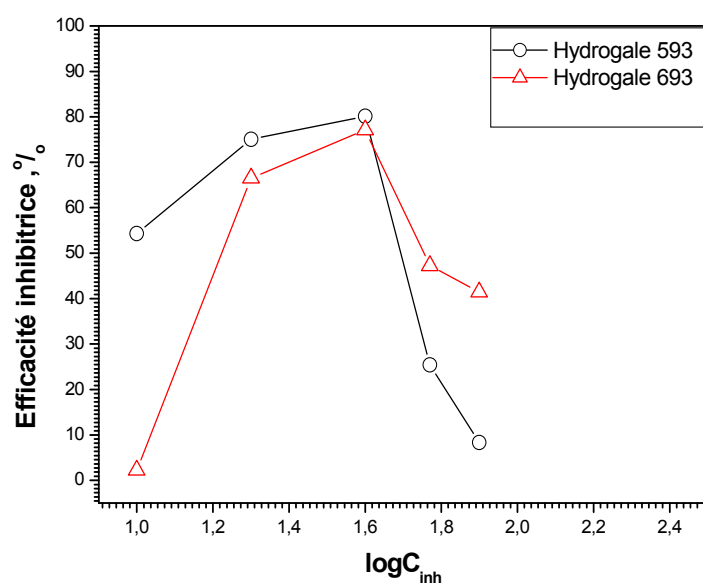


Fig.5 : Effet de la concentration en inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.

On constate qu'il existe pour les deux inhibiteurs une concentration minimale efficace pour laquelle l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale. En effet le maximum de l'efficacité inhibitrice en présence de l'hydrogale 593 est de 80,12% alors que pour l'hydrogale 693, elle est de l'ordre de 77,11%.

La fonction inhibitrice dépend des concentrations, lorsque la concentration en inhibiteur augmente, l'efficacité inhibitrice passe de 80,12% à 25,44% pour l'hydrogale 593 et de 77,11% à 47,23% pour l'hydrogale 693.

CONCLUSION

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist Z en fonction des concentrations en inhibiteurs commerciaux confirme la formation d'une couche protectrice d'oxyde, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à une diminution de la capacité de la double couche. Les essais électrochimiques ont montré la bonne efficacité inhibitrice pour une concentration optimale de 40ppm.

REFERENCES

- [1] Nace glossary of corrosion terms. Material protection, 1965, vol4, pp. 79-80.
- [2] Fontana.M. « Corrosion engineering, 3rd edition, Mc Graw Hill International Edition, New York, 1987, pp556.
- [3] Landolt.D. « Corrosion et chimie de surfaces des métaux ». presses polytechniques et universitaires romandes, 1993, ISBN.2-88074-245-5.
- [4] Uhlig.H. « Corrosion and corrosion control », New York : John Wiley and sons, INC, 1971, 464, PISBN0471-89563-6
- [5] Boummerbach.P. « 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. Lyon.2005.
- [6] Es.Salah.K, Keddami.M ,Rahmouni.K, Shriri.A, Takenouti.H « Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac.Electrochimica acta,2004,vol49,pp27741-2778 ».
- [7] Schiller.C.A, Strunz. W. « The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models ». Electrochimica acta, 2001, vol46, pp.3619-+3625.
- [8] Diguët.L. « Protection contre la corrosion par des revêtement fluorés. Etude par voie électrochimique ».Thèse de doctorat Paris VI.
- [9] Din-Stirbu.E.L. « Comportement des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage ».Thèse de doctorat de Lyon.2005
- [10] Mazille.H,G.Beranger. « Corrosion des métaux et alliages.Mécanisme et phénomène.Paris :Lavoisier,2002,405p.ISBN 2-7462-0466-5.
- [11] Oniciu. L, Constantines.E, « Electrochimie si corozione ». Editura Didactica si pedagogica, bucuresti, 1982, pp. 52-95
- [12] Vermesan. E , Muresan. I. « Corozione si protectie anticoroziva » . U.T. Cluj, 1995, pp.53-66

[13] Murgulescu.I.G, Radovici.O.M. « Introducere in chimie fizica».1986, vol.IV, Electrochimie, Editura Academici Romane, Bucuresti, pp.67-92.

[14] O. Hamdaoui, M. Ouchefoun et M. Zerdaoui, 'Inhibition de la Corrosion d'un Acier au Carbone par le Kemazur 1620', Revue des Sciences de l'Eau, Vol. 13, N°1, pp. 47 – 54, 2000.

[15] C. Gabrielli, M. Keddam, H.Takenouti, Vu Guang Kinh and F. Bourelier, 'The Relationship Between the Impedance of Corroding Electrode and its Polarization Resistance Determined by a Linear Voltage Sweep Technique', Electrochimica Acta, Vol. 24, pp. 61 – 65, 1979.

[16] E. Barsoukov and J.R. MacDonald, 'Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications', 2nd Ed., Wiley Interscience Publications, 2005.

[] Schiller.C.A, Strunz. W. « The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models ». Electrochimica acta, 2001, vol46, pp.3619-+3625

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

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

Les travaux présentés dans cette thèse sont consacrés au développement des capteurs électrochimiques ChemFETs pour des applications environnementales. Malgré leurs avantages importants: compatibilité avec la technologie, rapidité, etc... l'introduction des capteurs chimiques dans la fabrication industrielle est essentiellement freinée par l'adaptation des couches sensibles et leurs techniques de dépôt, par l'encapsulation spécifique et par la fiabilité de l'interface de mesure. Notre objectif est d'illustrer les diverses potentialités en présentant les travaux de recherche réalisés afin de fonctionnaliser des électrodes métallique par le dépôts de membrane polymérique destiné à la détection ionique, et sa caractérisation par les méthode électrochimique.

La réalisation des différents capteurs impédancemétrique a fait l'objet dans un premier temps d'une étude théorique des mécanismes réagissant aux interfaces électrodes modifiée/électrolyte. Le Polyvinyle chlorure (PVC) a été utilisé en tant que matrice de support pour les ionophores afin de lui conférer ces propriétés de détection (sélectivité, sensibilité).

Par ailleurs, Nous assistons à un courant non faradique produit par l'application d'un potentiel à l'électrode et provient du réarrangement des ions en solutions à la surface de l'électrode, c'est un courant intrinsèque à toute les méthodes électrochimiques. En appliquant un potentiel négatif (-0,2V) dans une gamme de fréquence 100kHz à 100mHz, La caractérisation a été réalisée dans des solutions supports de concentration décimolaire (0,1M) qui assurent une force ionique stable ; notre choix s'est porté sur les nitrates de potassium et chlorure de sodium, La gamme de La mise en contact d'une électrode métallique et d'un électrolyte se voit accompagnée de l'apparition d'une impédance non faradique de type capacitive et le transfert de charge à l'interface métal/solution peut être

modéliser par l'association en parallèle d'une résistance de transfert de charge R_{tc} et une capacité de double couche électrique C_{dl} .

Après avoir optimiser les protocoles de mise en oeuvre des capteurs impédancemétrique destinés à la détection des ions (NH_4^+), $Hg(II)$, $Cd(II)$, les différentes mesures d'impédance ont montrés que ces ions présentaient une bonne sensibilité avec une limite de détection de l'ordre de 10^{-7} M (NH_4^+), $10^{-5,7}$ M $Hg(II)$ et $10^{-6,9}$ M $Cd(II)$.

En effet, l'immobilisation des membranes polymériques sur l'électrode en platine se faisait manuellement à la micropipette (dépôt manuelle), les membranes ainsi préparées sont différentes les unes des autres au niveau de la quantité mais surtout de la répartition. Toutefois, la sensibilité a tendance à se varier, cette variation provient sans doute du fait qu'il est impossible de former, avec une bonne reproductibilité, une couche de membrane possédant les même caractéristiques (épaisseur, homogénéité).

La durée de vie de ces électrodes est faible, la généralisation de ce système de détection passe donc à la mise au point de couche sensible plus performantes et à l'amélioration de la résistance et donc de l'adhésion du polymère.

A partir des voltamperogramme réalisé sur les électrodes modifiées nous avons confirmé le phénomène d'échange se déroulant à leurs interfaces, liées au courant capacitif produit par la double couche électrique.

Les applications de l'électrochimie vis-à-vis de l'environnement concernent aussi l'étude des processus de corrosion, à cet effet, nous nous sommes intéressé à l'évaluation du pouvoir protecteur de deux inhibiteurs de corrosion hydrogale 593 et hydrogal 693 par la spectroscopie d'impédance électrochimique ; il s'agit cependant de décrire les phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte (eau de refroidissement) modélisés par un circuit électrique simple.

Toutefois l'évolution des spectres d'impédance en fonction des concentrations en inhibiteurs confirme la formation d'oxyde, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à une diminution de la capacité de la double couche.

D'une manière générale nous souhaitons approfondir notre vision dans le développement des capteurs chimiques surtout que l'ALGÉRIE accuse un important retard industriel dans ce domaine.

A N N E X E S

ANNEXE I : HISTORIQUE DE LA ZEOLITE

L'histoire des zéolites commence en 1756 quand le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt découvre la première zéolite minérale : la stilbite. Il reconnaît les zéolites comme une nouvelle classe de minerais constitués d'alumino-silicates hydratés et de terres alcalines.

Plus de 150 types de zéolites ont été synthétisées et 48 zéolithes naturelles sont connues. Les zéolithes se forment naturellement sur des terrains où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec les eaux souterraines alcalines. Les zéolites naturelles se forment aussi dans les couches de dépôts organiques des bassins superficiels. Leur formation se réalise sur de longues périodes (mille à un million d'années).

Naturellement, les zéolites pures sont très rares, elles sont généralement contaminées à divers degrés par autres minéraux métalliques, le quartz ou d'autres zéolites. C'est pour cette raison que les zéolites naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. La structure cristalline des zéolites leur confère des propriétés d'adsorption et de catalyse qui les font utiliser comme tamis moléculaires, comme échangeur d'ions ou comme substitut des phosphates dans les lessives..

En 1840, Alexis Damour observe que les cristaux de zéolites peuvent être déshydratés de façon réversible sans aucune modification apparente sur la morphologie et la transparence. Schafhautl reporte en 1845 la synthèse hydrothermale de quartz par chauffage d'un gel de silice avec de l'eau dans un autoclave. Way et Thompson (1850) clarifient la nature de l'échange d'ion dans les terres, Eichhorn en 1858 démontre la réversibilité de l'échange d'ion dans les zéolithes minérales, St. Claire Deville rapporte la première synthèse hydrothermale d'une zéolithe, la levynite, en 1862.

En 1896, Friedel développe l'idée que la structure des zéolithes déshydratées est constituée d'une matrice spongieuse ouverte après avoir observé que des liquides variés tel que l'alcool, le benzène, et le chloroforme ont été occlus par les zéolithes.

Grandjean, en 1909 observe que la chabazite déshydratée adsorbe l'ammoniaque, l'air, l'hydrogène et d'autres molécules, et en 1925 Weigel et Steinhoff rapporte le premier effet de « tamis moléculaire », ils notent que les cristaux de chabazite déshydratées adsorbent rapidement l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'acide formique mais en excluant l'acétone, l'éther ou le benzène. En 1927, Leonard décrit le premier usage des Rayons X pour l'identification dans la synthèse minérale. Les premières structures des zéolithes sont déterminées en 1930 par Taylor et Pauling. En 1932, Mcbain établit pour la première fois le terme « Tamis moléculaire » pour définir les matières solides poreuses qui agissent comme des tamis à l'échelle moléculaire. Ainsi, au milieu des années 1930, la littérature décrit les échanges d'ions, l'adsorption, les tamis moléculaires et les propriétés structurales des minérales de zéolithes. Un grand nombre de publications relate la synthèse de nombreuses zéolithes.

Barrer commence son travail de pionnier dans l'adsorption des zéolithes et la synthèse dans le milieu des années 1930. Il propose la première classification des zéolithes connues à l'époque basée sur des considérations de tailles moléculaires, En 1948, il reporte la première synthèse complète d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle mordenite.

➤ LE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL :

1. LES ZEOLITES SYNTHETIQUES:

Les travaux de Barrer, dans le milieu des années 1940, pousse R.M. Milton à s'intéresser à l'étude de la synthèse de zéolithe et à la recherche de nouvelles techniques de séparation et de purification de l'air. Entre 1949 et 1954, R.M. Milton et D.W. Breck découvrent un nombre significatif de zéolithes commercialement intéressantes, les zéolithes A, X et Y. Ainsi, en 1954 Union Carbide commercialise pour la première fois des zéolithes synthétiques comme une nouvelle classe de matériel industriel servant à la séparation et à la purification. Les premières applications concernent donc la déshydratation des gaz réfrigérants et du gaz naturel.

En 1959, Union Carbide commercialise un procédé pour la séparation des isoparaffines basé sur l'utilisation de zéolithes, cela représente la première utilisation industrielle utilisant les caractéristiques de « tamis moléculaire » des zéolithes. Encore en 1959, Union Carbide commercialise une zéolithe de type Y comme catalyseur pour les réactions d'isomérisations, cela représente la première utilisation industrielle utilisant les caractéristiques catalytiques des zéolithes.

En 1962, Mobil Oil introduit l'usage des zéolithes synthétiques de type X comme catalyseur dans les réactions de craquage de molécules (En particulier, valorisation des coupes lourdes des pétroles). Entre 1967 et 1969, Mobil Oil réalise la synthèse de zéolithes à haute teneur en silice et des zéolithes de type ZSM-5. En 1974, Henkel introduit les zéolithes A dans la fabrication des détergents comme remplaçant des phosphates qui sont soupçonnés d'être mauvais pour l'environnement. En 1977, l'industrie utilise largement les zéolithes (Exp: 22 000 tonnes pour la zéolithe Y usitée dans le craquage catalytique).

2. ZEOLITES NATURELLES :

La famille des zéolithes naturelles inclue :

- Famille des Analcimes :

- Analcime (Silice-Aluminium-Sodium hydraté)
- Pollucite (Silice-Aluminium-Césium-Sodium hydraté)
- Wairakite (Silice-Aluminium-Calcium-Sodium hydraté)
- Bellbergite (Silice-Aluminium-Potassium-Baryum-Strontium-Sodium hydraté)
- Bikitaite (Silice-Aluminium-Lithium hydraté)
- Boggsite (Silice-Aluminium-calcium-Sodium hydraté)
- Brewsterite (Silice-Aluminium-Strontium-Baryum-Sodium-Calcium hydraté)

- Famille des Chabazites :

- Chabazite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)
- Willhendersonite (Silice-Aluminium-Potassium-Calcium hydraté)

- Cowlesite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)
- Dachiardite (Silice-Aluminium-Calcium-Sodium-Potassium hydraté)
- Edingtonite (Silice-Aluminium-Baryum-Calcium hydraté)
- Epistilbite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)
- Erionite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Calcium hydraté)
- Faujasite (Silice-Aluminium-Sodium-Calcium-Magnésium hydraté)
- Ferrierite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Magnésium-Calcium hydraté)
- Herschelite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Calcium hydraté)

- Famille des Gismondines :

- Amicite (Silice-Aluminium-Potassium-Sodium hydraté)
- Garronite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)
- Gismondine (Silice-Aluminium-Baryum-Calcium hydraté)
- Gobbinsite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Calcium hydraté)
- Gmelinite (Silice-Aluminium-Sodium-Calcium hydraté)
- Gonnardite (Silice-Aluminium-Sodium-Calcium hydraté)
- Goosecreekite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)

- Famille des Harmotomes :

- Harmotome (Silice-Aluminium-Baryum-Potassium hydraté)
- Phillipsite (Silice-Aluminium-Potassium-Sodium-Calcium hydraté)
- Wellsite (Silice-Aluminium-Baryum-Calcium-Potassium hydraté)

- Famille des Heulandites :

- Clinoptilolite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Calcium hydraté)
- Heulandite (Silice-Aluminium-Sodium-Calcium hydraté)
- Laumontite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)

- Levyne (Silice-Aluminium-Calcium-Sodium-Potassium hydraté)
- Mazzite (Silice-Aluminium-Potassium-Sodium-Magnésium-Calcium hydraté)
- Merlinoite (Silice-Aluminium-Potassium-Sodium-Calcium-Baryum hydraté)
- Montesommaite (Silice-Aluminium-Potassium-Sodium hydraté)
- Mordenite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Calcium hydraté)
- Maricopaite (Silice-Aluminium-plomb-Calcium hydraté)

- Famille des Natrolites :

- Mesolite (Silice-Aluminium-Sodium-Calcium hydraté)
- Natrolite (Silice-Aluminium-Sodium hydraté)
- Scolecite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)
- Offretite (Silice-Aluminium-Calcium-Potassium-Magnésium hydraté)
- Paranatrolite (Silice-Aluminium-Sodium hydraté)
- Paulingite (Silice-Aluminium-Potassium-Calcium-Sodium-Baryum hydraté)
- Perlialite (Silice-Aluminium-Potassium-Sodium-Calcium-Strontium hydraté)

- Famille des Stilbites :

- Barrerite (Silice - Aluminium - Sodium - Potassium - Calcium hydraté)
- Stilbite (Silice-Aluminium-Sodium-Calcium hydraté)
- Stellerite (Silice - Aluminium - Calcium hydraté)
- Thomsonite (Silice-Aluminium-Sodium-Calcium hydraté)
- Tschernichite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)
- Yugawaralite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE LA CLINOPTILOLITE

Couleur	incolore.
Éclat	vitreux à légèrement nacré sur (010).
Transparence	transparent.
Système cristallin	monoclinique, $C2/m$.
Morphologie	cristaux tabulaires, possiblement maclés ou superposés sur (010).
Clivage	{010} parfait.
Dureté	3,5 - 4.
Densité	2,13 g/cm ³ .
Trait	blanc.
Associations minérales	aégirine, eudialytes et sodalite.
Autres propriétés	fluorescent d'un vert (jaune - vert) intense sous courte longueur d'onde.

ANNEXE II : IMPACT DES POLLUANTS SUR L'ENVIRONNEMENT

Il est important de noter que le terme d'impureté, contamination et pollution correspondent à des appréciations subjectives. L'état de contamination est considéré comme un agent de pollution dès l'instant où sa concentration atteint un niveau nuisible pour la santé publique. Le problème de la pollution menace non seulement nos ressources en eau mais aussi l'air ; la mauvaise qualité de l'air (odeurs piquantes, atmosphère chargées en gaz, poussière, bactérie) peut avoir un impact important sur la santé personnelle.

Des études épidémiologiques ont ainsi mis en évidence des corrélations entre le taux de contamination de l'air et la fréquence des pneumopathies, et les bronchites chroniques, asthmes, infection respiratoire.

Les sources principales de la pollution de l'air sont les émissions des fumées de combustions du biogaz dans les groupes électrogènes, la chaudière vapeur ; les composants polluants les plus courants sont : SO_2 , NO_x , CO , COV , les gaz odorants les plus dangereux sont H_2S et NH_3 .

La pollution de l'eau peut exercer des effets différés dans le temps et lointain dans l'espace induisant ainsi une nuisance pour l'homme et les écosystèmes aquatiques.

L'ion ammonium peut en dehors de toute influence humaine directe menacée par voie de conséquence la santé publique ; il résulte de la dégradation incomplète de la matière organique, des concentrations importantes peuvent être liées au rejet de station d'épuration, en milieu alcalin il devient gazeux [NH_3]. Les possibilités que l'ammonium se transforme en ammoniac augmentent de façon exponentielle à mesure que le PH s'accroît, de sorte qu'il faudrait éviter les engrais ammoniacaux lorsque le PH du sol est supérieure à 7 ; sachant que l'ammoniac est un gaz irritant pouvant être incriminé dans l'apparition de certaines maladies.

Les nitrites résultent de l'oxydation incomplète de l'ammonium ils peuvent avoir une origine industrielle (chimie, colorants, traitement de surface) c'est un élément toxique pour les végétaux et les animaux aquatiques

La nuisance de l'ion nitrate pour l'être humain se généralise dans deux sortes de toxicité :

- Risque (principalement pour les fœtus et les nourrissons). De l'oxydation par les nitrites de l'hémoglobine du sang et donc formation de méthémoglobine qui ne fixe pas l'oxygène, il y a donc asphyxie (la maladie bleu) des nourrissons.
- Risque de formation de composés à effets cancérigènes en effet une limite de 25 mg/l est souvent demandée concernant l'eau de distribution publique.

❖ **Généralité sur les métaux lourds**

Les métaux lourds sont assurément les plus préoccupants de tous les contaminants de l'environnement réputés pour leur toxicité et leur ubiquité. Selon les résultats d'études menées en laboratoire sur des animaux et des données épidémiologiques sur des cohortes humaines exposées à ces métaux dans leur milieu de travail, ces métaux peuvent affecter plusieurs systèmes et fonctions du corps. Ils peuvent aussi déclencher certains effets immunomodulateurs qui finiront par déboucher sur une sensibilité accrue aux agents microbiens et sur l'apparition de maladies néoplasiques et autoimmunes. Notre groupe a contribué à démontrer le potentiel immunotoxique des métaux chez plusieurs espèces de laboratoire et animaux sauvages et à clarifier les mécanismes de toxicité.

Les données publiées sur les effets immunotoxiques des métaux toxiques concernent souvent des concentrations supérieures à celles présentes dans l'environnement ou des teneurs plus élevées que celles présentes dans le sang humain. Puisque l'homme est exposé à un mélange de métaux toxiques, il faut évaluer les effets de l'exposition à une combinaison de substances. Comprendre les effets du mercure (Hg), du cadmium (Cd) et du plomb (Pb) sur les fonctions des cellules immunitaires humaines devrait nous aider à déterminer les risques associés à l'exposition de l'homme à des concentrations de ces métaux semblables à celles trouvées dans le sang humain et dans l'environnement. Certaines mesures terminales de dosages *in vitro* spécifiques qui mesurent les fonctions immunitaires humores, cellulaires et non spécifiques seront évaluées dans des cellules sanguines périphériques humaines. De plus, le projet pourrait contribuer à établir si les études immunotoxicologiques du Pb, du Cd et du Hg, souvent effectuées avec des souris et des rats ou avec des cellules de ces animaux, sont des modèles

appropriés à l'homme et si elles constituent une représentation valable des effets des métaux toxiques sur les cellules immunitaires humaines.

❖ Sources d'émission

Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et les sols. Comme tous les minerais, ceux-ci sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement :

- ✓ Les rejets physiques de plomb : l'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. On peut citer également la présence de plomb dans les batteries automobiles (75 000 tonnes de plomb par an).
- ✓ Les rejets atmosphériques : Ces rejets concernent la quasi totalité des métaux, mercure, cadmium, arsenic, chrome, plomb. Ceux-ci ont diminué de 50% entre 1990 et 1998.

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes.

ANNEXE III : INHIBITEUR DE CORROSION

➤ Définition de l'inhibiteur:

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances destinées à ralentir le phénomène de corrosion, il s'agit de produits ajoutés en très faible quantité à la solution dont le but est de diminuer la vitesse du processus de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont parmi les moyens de protection contre la corrosion, ils :

- Attaquent la solution sans modifier les propriétés physiques.
- Sont faciles à mettre en œuvre (sauf le problème de contrôle de leur concentration).
- Sont peu onéreux.

En effet, il n'existe pas d'inhibiteurs du fer, du cuivre mais des inhibiteurs appropriés à un système donné.

❖ classification des inhibiteurs:

Selon la nature :

▪ Inhibiteurs organiques :

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs.

A partir d'une molécule mère possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...).

Les principaux inhibiteurs organiques appartiennent aux classes des :

- ✓ Composés organiques azotés : se sont essentiellement les aminés, les pyridines et des sels quaternaires basiques.

- ✓ Composés organiques soufrés : les composés sont d'une utilisation moins courante que les précédant, quoi qu'ils puissent être largement aussi efficace, notamment à température élevée.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thio-urée ($\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$), sont également utilisés:

- . Les mercaptans (RSR')
- . Les composés salfanium ($\text{RR}'\text{R}''\text{S}$)
- . Les sulfoxydes ($\text{RR}'\text{SO}$)
- . Les thiazoles ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$)
- Composés organiques contenant de l'oxygène: les composés organiques ou l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment, se sont également:

- . Alcools
- . Acides carboxyliques et carboxylases
- . Huiles solubles

❖ Inhibiteurs inorganiques :

Les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins, suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissout dans les milieux corrosif pour être efficaces, on les classes en inhibiteurs non passivant ou en inhibiteurs passivant.

❖ Inhibiteurs passivant :

- Composés du type Me O_4 :

Dans cette série de composés Me représente un métal. Ces composés dont le plus représentatif est l'anion chromate, sont parfois appelés de manière impropre : inhibiteurs oxydant.

Molybdates Me O_4 : les concentrations minimales efficaces sont de l'ordre de 1 à 2 g/l. à faible concentration, il y a risque d'accélération de la corrosion et éventuellement de localisation de celle-ci.

Tungstates $W O_4$: sont des composés qui ont des propriétés voisines de celles des molybdates. Ils accélèrent la corrosion des métaux ferreux à concentrations trop faibles, sauf à pH alcalin (<9), où ce risque n'existe plus.

Chromates et bichromates_ : CrO_4 , Cr_2O_7 . les plus utilisés sont : Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$. L'anion chromate présente une efficacité supérieure à celle de l'anion bichromate

➤ Nitrites :

Quoique très efficaces, les nitrites, sont considérés comme dangereux parce qu'ils conduisent fréquemment à des phénomènes de corrosion par piqûres. Les conditions optimales d'utilisation des nitrites sont : une faible salinité de l'eau et un pH suffisamment alcalin. ($> 8,5$).

❖ Inhibiteurs non passivant formant des composés peu solubles

- Phosphates et poly phosphates : parmi les mono phosphates, seul le phosphate trisodique ($Na_3 PO_4$) et le monohydrogénophosphate de sodium ($Na_3 HPO_4$) présentent de véritables propriétés inhibitrices.

L'effet inhibiteur est dû à l'alcalisation du milieu corrosif et à la formation de couches protectrices qui sont des mélanges de phosphates ferrique insoluble et de $Fe_2 O_3$.

- Phosphonates : La corrosion du cuivre par piqûres est favorisée, par ces composés, qui sont des inhibiteurs anodiques s'ils sont utilisés en quantité insuffisante c'est pourquoi il faudrait leur adjoindre un inhibiteur spécifique du cuivre.

- Sels de zinc: les sels de zinc sont généralement utilisés en mélange avec d'autres inhibiteurs, ou encore sous forme de sels métalliques double (poly phosphate de sodium et de zinc).

Selon l'influence sur les réactions électrochimiques partielles d'après leur influence sur la vitesse de réactions électrochimiques partielles, on distingue trois types d'inhibiteurs:

- **Les inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

- **Les inhibiteurs cathodiques :**

Les inhibiteurs cathodiques, par contre, diminuent la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

- **Les inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques mais ils modifient peu le potentiel de corrosion.