



THESE EN CO-TUTELLE



entre

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA

&

UNIVERSITE CLAUDE
BERNARD LYON 1

Présentée à

L'Université BAdji Mokhtar ANNABA

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université d'ANNABA et de l'Université Claude Bernard Lyon1

Spécialité : Chimie

Présentée et soutenue publiquement le 09 /11/ 2014

Par

SBARTAÏ Amel

***Conception et développement de nouveaux
microcapteurs chimiques pour la détection des métaux
lourds dans les eaux***

Devant la commission d'examen :

JURY :

Président

Monsieur BOUKHARI Abbas

Professeur de l'Université Badji Mokhtar Annaba

Rapporteurs

Monsieur BENOUNIS Messaoud

Maître de Conférences HDR de l'Université de Khenchela

Madame COHEN-BOUHACINA Touria

Maître de Conférences HDR de l'Université Bordeaux 1

Examineur

Monsieur ERRACHID Abdelhamid

Professeur de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Encadreurs : -----

Madame JAFFREZIC-RENAULT Nicole

Directeur de recherche à l'Université Claude Bernard Lyon 1

Monsieur HAMLAOUI Larbi

Professeur à l'université d'ANNABA

Introduction générale

Partie bibliographique

1

CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS/BIOCAPTEURS

I.A	Les métaux lourds et leurs effets dans l'environnement	3
I.A.1	Généralités sur les métaux lourds	3
I.A.1.1	Préambule : considération sur l'utilisation des termes « métaux lourds »	3
I.A.1.2	Rappels généraux sur les métaux lourds	4
I.A.1.3	Influence des métaux lourds dans l'environnement et Leurs effets biologiques	4
I.A.1.4	Origine et distribution des métaux lourds	5
I.A.1.5	Influence du pH	6
I.A.1.6	Influence du potentiel redox E_h	6
I.A.1.7	Influence des anions	7
I.A.2	Généralités sur les métaux utilisés	7
I.A.2.1	Le mercure	7
I.A.2.2	Le plomb	9
I.A.2.4	Le cadmium	11
I.A.2.4	Le Nickel	13
I.B	Les capteurs chimiques/biocapteurs	17
I.B.1	Généralités sur les capteurs	17
I.B.1.1	Définition	17
I.B.1.2	Structure d'un capteur	17
I.B.1.3	Grandeurs d'influence	18
I.B.1.4	Paramètres caractéristiques des capteurs	18
I.B.2	Principe des capteurs chimiques	22
I.B.2.1	Différents types d'interaction entre l'espèce chimique et la partie sensible	22

	du capteur chimique	
I.B.2.2	Différents types de transducteurs électrochimiques utilisés dans la conception des capteurs chimiques	23
I.B.3	Les biocapteurs	25
I.B.3.1	Définition et domaine d'application	25
I.B.3.2	Généralités	26
I.B.3.3	Historique	26
I.B.3.4	Classification	27
I.B.3.5	Le biorécepteur	2
I.B.3.6	Classification des biocapteurs selon le type de biorécepteur	28
I.C	Conclusion	29

CHAPITRE II

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.A	Introduction	30
II.B	Rappels bibliographiques sur les électrodes de Diamant	30
II.B.1	Le Matériau Diamant – Généralités	30
II.B.2	Propriétés du diamant	32
II.B.3	Synthèse du diamant	33
II.B.4	Types de conductance des matériaux diamant et leur préparation	35
II.B.4.1	Dopants donneurs	35
II.B.4.2	Dopants accepteurs	35
II.B.5	Les techniques de dopage	35
II.B.5.1	Le dopage par diffusion	36
II.B.5.2	Le dopage par implantation ionique	36
II.B.5.3	La méthode CIRA	37
II.B.5.4	Implantation par CVD	37
II.B.5.5	Recuit HPHT	38
II.C	Les techniques voltamétriques	40

II.C.1	Définition	40
II.C.2	La voltampérométrie cyclique	40
II.C.3	Intérêt des techniques pulsées	44
II.C.4	Voltamétrie à impulsion différentielle	44
II.C.5	Principe de la voltampérométrie à ondes carrées	45
II.C.6	Voltamétrie à redissolution anodique	45
II.D	Les liquides ioniques	47
II.D.1	Définition, catégories et historique	47
II.D.2	Propriétés du liquide ionique	49
II.D.2.1	Propriétés physico-chimiques	49
II.D.2.2	Propriétés thermiques	50
II.D.2.3	Propriétés électrochimiques	52
II.D.3	Applications	52
II.E	Conclusion	53

CHAPITRE III

ELABORATION DE NOUVELLES MICROCELLULES BDD MICRO-USINEES PAR LASER FEMTO SECONDE

III.A	Elaboration de nouvelles microcellules BDD micro-usinées pour la détermination des métaux lourds	54
III.A.1	Introduction	54
III.A.2	Les caractéristiques des électrodes BDD	56
III.A.3	Matériels et méthodes	56
III.A.3.1	Micro-fabrication de la microcellule BDD	56
III.A.3.2	Les avantages de cette technique	57
III.A.3.3	Méthode de mesure électrochimique	58
III.A.3.4	Préparation de la microcellule BDD et conditions de mesures	59
III.A.4	Caractérisation de la microcellule BDD	60

III.A.4.1	Caractérisation morphologique des Microcellules BDD	60
III.A.4.2	Caractérisation électrochimique des Microcellules BDD	61
III.A.5	Résultats et discussions	62
III.A.5.1	Optimisation des conditions de détection : Effet du pH	62
III.A.5.2	Optimisation des conditions de détection : courbes de calibration	63
III.A.5.3	Choix des concentrations des quatre métaux choisis	64
III.A.5.4	Détection simultanée des métaux	65
III.B	Analyse des eaux de rejets domestiques et hospitaliers et l'eau du Rhône, par une langue électronique basée sur une microcellule BDD	66
III.B.1	Analyse des eaux de rejets domestiques et hospitaliers	66
III.B.1.1	Objectif de l'étude	66
III.B.1.2	Méthode de reconnaissance de forme utilisée : ACP	66
III.B.1.3	Origine des eaux de rejets	66
III.B.1.4	Résultats et discussions	67
III.B.2	Analyse de l'eau du Rhône (réelle et synthétique)	69
III.B.2.1	Caractérisation de l'eau du fleuve du Rhône	69
III.B.2.2	Préparation des échantillons	70
III.B.2.3	Résultats et discussions	71
III.C	Conclusion	75

CHAPITRE IV

BDD ET AUTRES DETECTIONS

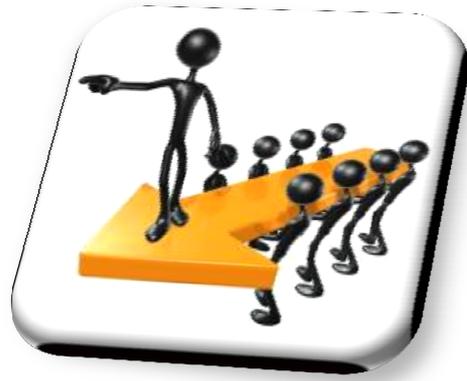
IV.A	Détection du plomb dans le liquide ionique et détermination du facteur de concentration après son extraction	77
IV.A.1	Introduction	77
IV.A.2	Conditions de mesures	78
IV.A.3	Conditions d'extraction	78
IV.A.4	Calculs	78
IV.A.5	Résultats et discussion	79

IV.A.5.1	Détection DPASV du plomb dans le RTIL	79
IV.A.5.2	Extraction du plomb dans RTIL	81
IV.A.6	Conclusion	83
IV.B	Microcellules BDD modifiées par électrodéposition de l'acide 6-O-palmitoyl-L-ascorbique pour la détection de l'uranium	84
IV.B.1	Introduction	84
IV.B.2	Mesures électrochimiques	85
IV.B.3	Préparation des échantillons et analyse de l'uranium	85
IV.B.4	Résultats et discussions	85
IV.B.4.1	Interaction des ions U (VI) avec la surface modifiée	85
IV.B.4.2	Optimisation des paramètres	86
IV.B.4.3	Performances analytiques	87
IV.B.4.4	Taux de recouvrement	88
IV.B.5	Conclusion	88
IV.C	Détection du taux de mauvais repliement des protéines (prion) par voie électrochimique	89
IV.C.1	Introduction	89
IV.C.2	Principe de la détection électrochimique de protéines anormales PrP ^{sc} (multimer)	89
IV.C.3	Détection électrochimique de l'activité HRP	90
IV.C.4	Résultats et discussions	92
IV.C.4.1	Effet de la concentration en tétra-butylcatechol sur le signal électrochimique	92
IV.C.4.2	Détection sur échantillons réels	93
IV.C.5	Conclusion	94

CHAPITRE V

**LES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DES FILMS
DE DIAMOND LIKE CARBON LA DETECTION DU Pb (II)
DANS L'EAU DU ROBINET**

	Introduction	
V.1		95
V.2	Fabrication des électrodes sérigraphiées en DLC	96
V.3	Préparation des échantillons	97
V.4	Résultats et discussion	98
V.4.1	Caractérisation électrochimique	98
V.4.2	Détection des ions Pb (II) par DPASV	99
V.4.3	Détection des ions Pb (II) par DPASV	99
V.5	Conclusion	101
	Conclusion générale	102



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est une préoccupation majeure des pouvoirs publics européens. Cette volonté de limiter la pollution se manifeste par une harmonisation des lois réglementant les teneurs en éléments nocifs dans les eaux. L'objectif de cette uniformisation des législations à l'échelle Européenne est de diminuer les teneurs autorisées. D'autre part les administrations en charge de la protection de l'environnement accordent une importance particulière au suivi permanent des polluants écotoxiques.

A ce jour, le contrôle des eaux se fait essentiellement par des analyses en laboratoire après prélèvement sur sites. Ces contrôles qui sont parcellaires ne répondent pas aux besoins de suivi en continu des milieux. Il est donc nécessaire de concevoir des instruments mieux adaptés à cet usage. Les capteurs chimiques insérés dans des systèmes microfluidiques sont adaptés à la détection des ions, ce sont des outils de choix pour la détection des ions lourds en solution et plus précisément des capteurs électrochimiques. Cette famille de matériau est par ailleurs adaptée à l'élaboration de couches minces par les techniques usuelles. Ce travail de thèse consiste à caractériser ces microcellules sensibles aux ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Hg^{2+} métaux lourds cités dans la directive-cadre européenne sur l'eau et à réaliser un module de pré-concentration d'ions lourds en solution.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire concerne la conception et la réalisation de capteurs à base de matériaux carbonés (diamant dopé au bore et DLC) pour la détection de polluants tels que les métaux lourds et les métalloïdes (uranium) dans l'environnement, ces capteurs étant par la suite appliqués à la détection de biomarqueurs (prion). Ce manuscrit comprend 5 chapitres.

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

Dans le second chapitre, on détaille les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de notre travail de thèse. On présente les propriétés électrochimiques du diamant dopé et les modes de fabrication. On présente ensuite des rappels que les liquides ioniques qui ont été utilisés dans ce travail pour l'extraction des complexes métalliques. On termine ce chapitre par la présentation des techniques voltammétriques qui ont été utilisées pour la conception des capteurs développés au cours de ce travail.

INTRODUCTION GENERALE

Dans le troisième chapitre, les microcellules électrochimiques en diamant dopé au bore, micro-usinée par laser ont été appliquées pour la détection des métaux de la directive-cadre européenne, par la méthode de redissolution anodique (ASV), associée à la voltammétrie implusionnelle. Les conditions de détection optimisées et les caractéristiques analytiques obtenues sont alors présentées. La détection simultanée des quatre métaux dans des eaux de rejet et des eaux de rivière a été mise en œuvre avec ces microcellules. L'analyse des voltammogrammes obtenus demande la mise en œuvre de méthodes statistiques (ACP), nous avons pu par cette technique créer une langue électronique capable de discriminer les métaux présents en solution.

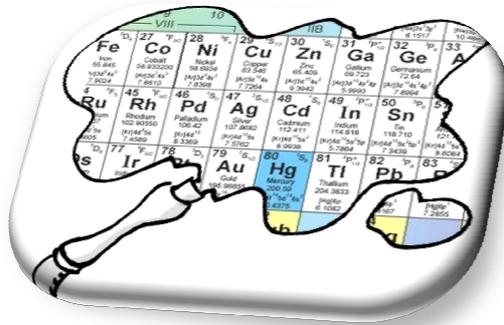
Dans le quatrième chapitre, on présente la détection du plomb, après son extraction et sa concentration en tant que complexe dans un liquide ionique, en utilisant les microcellules électrochimiques en diamant dopé au bore, présentées précédemment, en utilisant la méthode de redissolution anodique, associée à la voltammétrie implusionnelle.

On a présenté l'utilisation ensuite de ces microcellules électrochimiques pour la détection d'un métalloïde, l'uranium. On a utilisé la méthode des ondes carrées on faisant un balayage inverse (sens réduction), après avoir électrodéposé le complexe de l'ion uranyle avec l'acide 6-O-palmitoyl-l-ascorbique sur la surface de la microcellule BDD.

La détection immunologique du prion est présentée également, basée sur l'intégration de la microcellule dans un système micro-fluidique pour la détection par voltammétrie à vagues carrées des produits de la réaction enzymatique de l'anticorps spécifique au prion, marqué par l'enzyme peroxydase. Par l'utilisation de nanoparticules magnétiques, le test mis en œuvre est totalement réutilisable.

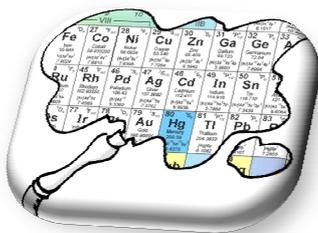
Le cinquième chapitre est consacré à la détection du plomb dans l'eau du robinet par une microcellule électrochimique à base d'un autre matériau carboné, le Diamond Like Carbon (DLC). Les résultats obtenus ont été validés par comparaison avec la technique analytique classique d'ICP.

Nous finirons bien entendu ce manuscrit par une conclusion générale.



CHAPITRE I

LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS/BIOCAPTEURS



I.A. Les métaux lourds et leurs effets dans l'environnement

I.A.1 Généralités sur les métaux lourds

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

L'objectif de cette thèse est de développer un micro-capteur capable de détecter les métaux lourds présents dans une eau polluée et ainsi d'étudier l'impact sur l'environnement causé par ces métaux, aussi appelés éléments traces métalliques. Les éléments traces sont ainsi nommés parce qu'ils se trouvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre. La notion de métaux lourds est apparue lorsque les premiers biologistes ont cherché à caractériser les protéines qui contenaient du soufre. Les sels solubles dans l'eau du plomb, du mercure et du cadmium, ajoutés à une solution aqueuse d'une protéine, conduisent à la formation de précipités volumineux et très denses dus à une liaison entre les fonctions soufrées de ces protéines et ces ions métalliques (eq.I.1).



SH : fonction soufrée de la protéine (S = soufre, H = hydrogène)

M⁺⁺ : forme ionisée divalente du métal lourd

Au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser l'expression « métaux lourds » pour ne pas altérer la définition des éléments traces métalliques. En outre, l'utilisation du terme « métaux lourds » ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais à une propriété intrinsèque des éléments : la densité. Selon Callender [1], les métaux lourds sont ceux dont la densité est supérieure à 5. De plus, il concerne tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11) et pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents " en traces ". Ils sont aussi " la trace " du passé géologique et de l'activité de l'homme. La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement " lourds " (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation " éléments en traces métalliques " - ETM- ou par extension " éléments traces ".

I.A.1.2 *Rappels généraux sur les métaux lourds*

La détection et l'élimination des métaux lourds sont des procédés importants pour le contrôle de la pollution de l'environnement, la protection des ressources de l'eau et la santé de la population. Les méthodes actuelles, selon la norme ISO, pour la détermination de faibles concentrations de métaux lourds dans l'eau potable sont des techniques de spectrométrie [2].

Aujourd'hui, la toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller. Le plomb est l'un des plus graves soucis pour l'environnement ainsi que pour la santé. La surveillance des niveaux de plomb dans l'approvisionnement en eau potable est essentielle pour la santé et la sécurité humaines. Il y a de nombreux problèmes de santé liés à l'exposition à des niveaux élevés d'ions de plomb à cause de leur tendance à s'accumuler dans l'organisme [3-5].

I.A.1.3 *Influence des métaux lourds dans l'environnement et Leurs effets biologiques*

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

En concentration appropriée, de nombreux métaux sont essentiels à la survie. Par contre, en quantité excessive, ils peuvent être toxiques. Même une faible exposition à ces métaux, si elle est chronique, peut avoir de graves répercussions sur la santé. Du fait qu'il est impossible de dégrader ou de détruire les métaux lourds, ils ne sont pas décomposés et s'accumulent dans le corps humain ; ils se concentrent dans le foie, les reins, le cerveau, le squelette et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles. L'exposition aux métaux lourds a été liée aux troubles du développement, à divers cancers, à l'atteinte rénale et même, dans certains cas, à la mort [6-8]. Quelques impacts des métaux sur la santé humaine sont donnés dans le tableau (I.1).

Tableau [I.1] : Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine

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

Les organes cibles des métaux lourds sont différents : les ions métalliques se fixent sur les globules rouges (Pb, Cd, CH₃Hg). Les métaux s'accumulent dans le foie et les reins

(organes très vascularisés), les dents et les os fixent le plomb. D'autre part, les métaux solubles dans les lipides comme le plomb tétraéthyl ou le méthylmercure peuvent pénétrer dans le système nerveux central. Le danger est encore plus grand pour les enfants car chez eux la barrière hémato-encéphalique n'est pas entièrement développée (intoxication au plomb possible). Par diffusion passive et grâce à leur solubilité dans les lipides, le cadmium, le plomb, le nickel, le méthyl-mercure, traversent le placenta et peuvent s'y concentrer.

I.A.1.4 Origine et distribution des métaux lourds

L'émission de métaux lourds dans l'environnement est d'origine naturelle et anthropique. Les sources naturelles atmosphériques consistent en une émission de particules due aux activités volcaniques, aux feux de forêts ou aux particules du sol emportées par le vent [9]. Pour la plupart des métaux toxiques, le flux naturel est infime comparé aux émissions industrielles (tableau I.2). Notons cependant que les émissions atmosphériques de plomb ont diminué récemment grâce au remplacement du plomb tétraéthyl dans les carburants.

Tableau [I.2] : Emissions naturelles et anthropiques d'éléments traces dans l'atmosphère (Unités : 10^3 Kg.an^{-1}) d'après Nriagu (1989) [9]

<i>Elément</i>	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Mn	Se	Zn
<i>Source anthropique</i>	19	7,4	35	3,6	56	332	38	6,3	132
<i>Source naturelle</i>	12	1,3	28	2,5	30	12	317	9,3	45
<i>Emission totale</i>	31	8,9	63	6,1	86	344	355	16	177

La plus grande partie des rejets en métaux lourds issus de l'activité humaine se fait dans les eaux et les sols. La source majeure des éléments traces dans des écosystèmes aquatiques est celle des effluents domestiques (notamment As, Cr, Cu, Mn et Ni), des centrales électriques au charbon (As, Hg et Se), des fonderies de métaux (Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Se et Zn en particulier) et des boues des stations d'épuration (As, Mn et Pb ; tableau I.3 [10]). Le relargage des métaux toxiques dans les milieux aquatiques entraîne une accumulation de ces éléments dans les sédiments. A ce niveau, ils peuvent être précipités et immobilisés, mais il y a aussi possibilité de mobilisation et de diffusion vers les nappes phréatiques [11].

Tableau [I.3] : Eléments traces d'origine anthropique dans les eaux (10^6 Kg.an^{-1})

<i>Elément</i>	AS	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Mn	Se	Zn
<i>Effluents urbains</i>	9,2	1,7	28,4	0,6	61,5	6,8	109,5	3,8	48
<i>Centrales électriques</i>	8,2	0,1	13,3	1,8	10,5	0,7	11,4	18	18

<i>Fonderie et sidérurgie</i>	7,38	2	14,3	0,1	13,3	7	39,9	12,1	28,8
<i>-métallurgie</i>	0,9	1,2	24	0,4	3,9	12,3	11,3	2,5	81,5
<i>-chimie</i>	3,8	1,3	9,5	0,8	3,5	1,7	8,5	1,3	2,6
<i>-Autres</i>	2,3	----	0,5	0,01	0,1	0,5	0,8	0,5	0,9
<i>Retombées atmosphériques</i>	5,7	2,3	10,5	0,6	10,3	100	11,6	0,8	39,5
<i>Boues des stations d'épuration</i>	3,6	0,7	14,5	0,2	10,7	9,5	69	2	16,8
<i>Total</i>	41	9,4	112	4,6	113	138	262	41	226

I.A.1.5 Influence du pH

Les métaux lourds sont généralement plus solubles et plus mobiles à pH acide qu'à des pH basiques. En milieu acide, ils se trouvent sous forme d'ions libres, alors qu'une augmentation progressive du pH (donc des concentrations en ions hydroxyles) provoque la formation de complexes métalliques hydroxylés dans l'ordre suivant : M^{2+} , MOH^+ , $M(OH)_2$, $M(OH)_3^-$ et $M(OH)_4^{2-}$ (M^{2+} représentant des cations divalents tels que Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+}), le mercure n'augmentant pas sa coordination au-delà du complexe neutre $Hg(OH)_2$; [12].

La spéciation des métaux peut également changer considérablement avec une augmentation de pH et en présence de certains anions. Par exemple, le carbonate et le sulfate, qui sont omniprésents dans l'environnement, précipitent les métaux lourds à des pH alcalins les rendant ainsi indisponibles aux organismes [13]. Par ailleurs, des composés organiques chargés négativement en milieu alcalin peuvent également renforcer la complexation des cations métalliques environnants [14]. Enfin, il a été prouvé que certains métaux lourds (Cd et Pb) forment des complexes inorganiques plus larges en milieu alcalin ($Pb_6(OH)_8^{4+}$), qui ne peuvent pas aussi facilement être transportés à travers les membranes biologiques que l'ion métallique divalent M^{2+} [15].

De manière générale, un milieu acide rend les métaux plus disponibles pour les organismes qu'un milieu alcalin. Cependant, certaines bactéries telles que *Alcaligenes faecalis* ou *Bacillus cereus* présentent une sensibilité accrue vis-à-vis du cadmium pour des valeurs de pH élevés comprises entre 8 et 9 [16], suggérant ainsi que d'autres facteurs du milieu peuvent modifier la biodisponibilité des métaux lourds.

I.A.1.6 Influence du potentiel redox E_h

Le potentiel redox (E_h) est une mesure de la disponibilité en électrons dans un milieu. Des valeurs de E_h , positives (jusqu'à 700 mV) indiquent un environnement oxydant et des valeurs de E_h , négatives (jusqu'à -400 mV) un environnement réducteur. Le potentiel redox

est fonction du pH et varie d'environ -59 mV par unité de pH [17]. Certains métaux lourds peuvent exister dans différents états d'oxydation stables, comme par exemple les couples redox $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{3+}$ ou encore $\text{Hg}^+/\text{Hg}^{2+}$. Le potentiel redox peut modifier directement leur degré d'oxydation. Comme le transport des cations à travers les membranes biologiques dépend fortement de leur niveau d'oxydation, la biodisponibilité des métaux est directement influencée par le potentiel redox du milieu [18]. Petrilli et de Flora (1977) [19] ont montré par exemple que le chrome trivalent Cr^{3+} est ni toxique ni mutagène envers *Salmonella typhimurium*, tandis que le chrome hexavalent Cr^{6+} est toxique et mutagène pour cette espèce.

Le potentiel redox d'un environnement conditionne donc la biodisponibilité des métaux lourds directement et indirectement. Comme les effets du E_h et du pH sont interdépendants la forme ionique du métal est modifiée conjointement par la disponibilité des électrons et des ions H^+ dans un environnement particulier. Par exemple, le cuivre devient insoluble à tous les E_h si le pH est supérieur à 6, et à un E_h inférieur à +200 mV si le pH est inférieur à 6 [20].

I.A.1.7 Influence des anions

Certains anions, tels que S^{2-} , CO_3^{2-} ou PO_4^{3-} forment des composés insolubles avec les métaux lourds, toujours en fonction du pH et du E_h du milieu. Inversement, d'autres anions forment des complexes solubles avec les métaux lourds (Cl^- , NO_3^- , CN^-). La complexation des métaux lourds varie en fonction de la concentration en ligand : par exemple les complexes MCl^+ , MCl_2 , MCl_3^- et MCl_4^{2-} ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Zn}$) se forment en présence des concentrations croissantes de chlorure, selon la nature du métal et de son affinité pour le ligand [12].

La nouvelle spéciation du métal (charge négative) modifie sa réactivité chimique. En effet, l'ion métallique libre M^{2+} peut s'adsorber sur les constituants minéraux d'un sol. Mais en présence de chlorure, des complexes de charge négative se forment, provoquant une désorption du métal et une augmentation de sa biodisponibilité [21], [22]. Le niveau de coordination des complexes métalliques peut affecter leur toxicité.

I.A.2 Généralités sur les métaux utilisés

I.A.2.1 Le mercure :

a. Modes de production

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

b. Utilisations

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

- Batteries électriques 25%,
- Equipements électriques et équipements de mesure 16%,

- Industrie chimique 28%,
 - Amalgames dentaires 7%,
- Autres applications (thermomètres, usage destiné aux laboratoires...) 14%.

c. Principales sources d'exposition

L'importance volatilité du mercure fait que sa principale source dans l'environnement reste le dégazage de l'écorce terrestre, qui en rejette annuellement plusieurs milliers de tonnes. L'activité volcanique constitue aussi une source naturelle de mercure importante. Les rejets anthropogéniques sont principalement dus à l'exploitation des minerais (mines de plomb et de zinc), à la combustion des produits fossiles (charbon – fioul), aux rejets industriels (industrie du chlore et de la soude...) et à l'incinération de déchets. Lindquist *et al.*, [23] évoluent les émissions naturelles à 3000 t/an et les émissions anthropogéniques à 4500 t/an.

d. Paramètres d'évaluation de l'exposition

d.1 Paramètres physico-chimiques

Tableau [I.4] : Paramètres physico-chimiques concernant le mercure

Paramètre	Type de composé	Valeur	Référence
Masse molaire (g/mol)	Elémentaire	200,59	[24], [25]
	Inorganique :		
	HgCl ₂	271,52	
	Hg ₂ Cl ₂	472,09	
	Organique	251,1	
Densité	Elémentaire	13,546 à 20 °C	[26], [27], [28], [29]
Vapeur/ à l'air	Inorganique :	HgCl ₂	5,4 à 20 °C
		Hg ₂ Cl ₂	7,07 à 20 °C
	Organique :		[25]
liquide	CH ₃ HgCl	4,06 à 25 °C	
Solubilité dans l'eau	Elémentaire	56,7.10 ⁻³ à 20 °C	[30], [31]
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm²/h)	Elémentaire	6,3.10 ⁻⁶	[32]
Coefficient de diffusion dans l'air (cm²/h)	Elémentaire	3,07.10 ⁻²	[33]
Viscosité dynamique (Pa.s)	Elémentaire	1,55.10 ⁻³ à 20 °C	[34], [25]

d.2 Comportement

a. Dans l'eau

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

b. Dans les sols

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

c. Dans l'air

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

d.3 Spéciation du mercure

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

I.A.2.2 Le plomb

a. Modes de production

Le plomb est présent dans divers minéraux dont les plus importants sont la galène (PbS), la cérusite (Pb CO_3) et l'anglésite (Pb SO_4). Le plomb métal est obtenu après fusion et purification, mais il peut être aussi obtenu par raffinage de résidus contenant du plomb.

b. Utilisations

Les batteries électriques (de démarrage pour automobile, de traction pour chariots automoteurs, batteries stationnaires) représentent une fraction importante des utilisations du plomb. Les batteries pour l'automobile représentent à elles seules 65 à 70 % des utilisations du plomb dans le monde occidental. Le reste des consommations concerne des usages divers : radiateurs d'automobiles, munitions, alliages, enrobage de câbles, produits extrudés, feuille de plomb (protection contre les rayonnements), soudure, céramique, masses de lestage, tuyaux, réservoirs...

c. Principales sources d'exposition

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère.

- Alimentation

L'ingestion d'aliments contenant du plomb est une voie d'exposition au plomb :

→ Les plantes contaminées par déposition de poussière de plomb ou par le sol,

- Les produits d'origine animale : contaminés par concentration dans les tissus ou les liquides
- Les produits industriels contaminés lors de la production ou de la conservation des denrées.

La consommation d'eau de boisson issue des réseaux de distribution d'eau potable, chargée en plomb lors de son séjour dans des canalisations en plomb est aussi une voie d'exposition. L'eau de distribution peut également être une source d'exposition dans les régions où l'eau est acide.

- poussières

L'inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant du plomb est une voie d'exposition au plomb.

- Peintures

L'intoxication au plomb est connue depuis l'époque des romains. Elle conduit au saturnisme (anémie, troubles digestifs, atteinte du système nerveux). Dès lors plusieurs intoxications dues au Pb sont apparues suite à la consommation d'eau venant de tuyauterie en plomb ou à cause de la présence de peinture contenant du plomb [35].

d. Paramètres d'évaluation de l'exposition

d.1 Paramètres physico-chimiques

Tableau [I.5] : Paramètres physico-chimiques concernant le plomb

<i>Paramètre</i>	Type de composé	Valeur	Référence
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	Pb	207,20	[25],[36],[28],[37]
<i>Densité</i>	Pb	11,34	[25],[38],[36],[39]
<i>Solubilité dans l'eau</i>	Pb	Insoluble	

d.2 Comportement

La plupart des composés inorganiques du Plomb (II) sont peu solubles dans l'eau (c'est par exemple le cas de PbS, PbCO₃, PbSO₄), les composés halogénés du plomb (chlorure, bromure) ou les acétates de plomb étant plus solubles [40].

La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les zones de surface (et plus précisément dans les zones riches en matière organique).

Cela s'explique par la grande affinité de la matière organique vis-à-vis du plomb. Cela est valable pour le plomb naturel mais également pour le plomb anthropique, et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5.

Dans le milieu aquatique, le plomb a tendance à être éliminé de la colonne d'eau en migrant vers les sédiments par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure) et réactions avec les ions hydriques et les oxydes de manganèse, mais la quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [36]. Les composés inorganiques du plomb ne sont pas volatils.

d.3 Persistance

Le plomb existe sous les états d'oxydations : 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions extrêmement oxydantes, rarement rencontrées dans l'environnement. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire ($[^{40}]$; $[^{41}]$). Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxycarbonates, des oxydes et des sulfates. Dans le milieu aquatique, le plomb sous forme dissoute forme des complexes avec des ligands tel que HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , $(\text{OH})_3^{3-}$ en eau douce et tel que Cl^- , CO_3^{2-} , OH^- , Cl_2^{2-} , Cl_3^{3-} en eau de mer. Il peut également se complexer avec des sulfates. La précipitation (pour des pH assez élevés), la sorption (adsorption sur des matières particulières et sur sédiment) sont également des phénomènes importants. Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension $[^{36}]$.

d.4 Spéciation du plomb

Le plomb peut se présenter sous de nombreuses formes chimiques, soit minérales comme le plomb élémentaire (Pb^0) soit sous forme ionisée cationique, l'espèce la plus courante étant le cation divalent (Pb^{++}). D'autres états d'oxydation moins fréquents peuvent se rencontrer dans divers composés, en particulier le cation trivalent (Pb^{+++}) et le cation tétravalent (Pb^{++++}). Figure (I.1)

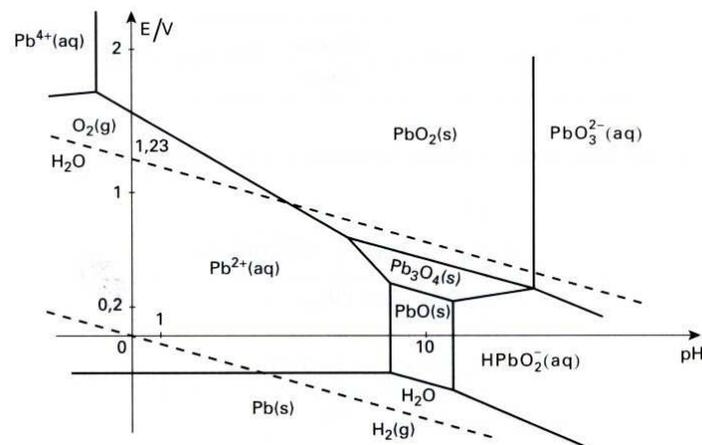


Figure I.1 : spéciation du Plomb

I.A.2.3 Le Cadmium

a. Modes de production

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

Il est aussi obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre.

b. Utilisations

Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques, des alliages. La répartition dans les différents secteurs d'activité était la suivante :

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

c. Principales sources d'exposition

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entrainement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet atmosphérique. Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

d. Paramètres d'évaluation de l'exposition

d.1 Paramètres physico-chimiques

Tableau [I.6] : Paramètres physico-chimiques concernant le cadmium

<i>Paramètre</i>	Type de composé	Valeur	Référence
<i>Masse molaire g/mol</i>	Cd	112,4	[²⁵], [³⁷]
<i>Densité</i>	Cd	8,65	[²⁵], [³⁷],
<i>Solubilité dans l'eau</i>	Cb	Insoluble	[⁴²]

d.2 Comportement

a. Dans l'eau

Le cadmium à l'état métallique n'est pas soluble dans l'eau, ses sels le sont plus ou moins (la solubilité dépend du contre ions et du pH).

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

b. Dans les sols

Le cadmium est assez mobile dans les sols, néanmoins il a tendance à s'accumuler dans les zones supérieures du sol, riches en matière organique. La mobilité du cadmium est essentiellement fonction du pH du sol, son adsorption par la phase solide pouvant être multipliée par un facteur de 3 lorsque le pH augmente d'une unité dans la plage 4-8 [43].

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

c. Dans l'air

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

d.3 Spéciation du Cadmium

La spéciation du cadmium (Cd) est plus simple que celle du mercure ou du plomb car il ne possède qu'une seule forme ionique : le cation divalent : Cd^{++} , formé par la perte de deux électrons au niveau de la couche périphérique de l'atome neutre (Cd^0).

Le cadmium à l'état élémentaire (atome) n'est pas toxique pour les organismes vivants mais le devient après transformation (chimique ou biochimique) à l'état d'entité ionisée (chargée positivement), le cation divalent Cd^{++} .

I.A.2.4 Le Nickel**a. Modes de production**

Le nickel est obtenu principalement à partir de minerais de nickel sulfurés dans lesquels sont également présents le fer et le cuivre. Le minerai est broyé, enrichi par flottation et séparation magnétique suivie d'un grillage et d'une fusion. La matte obtenue est ensuite traitée par un procédé pyrométallurgique (grillage de l'oxyde et réduction en métal) ou hydrométallurgique (formation d'une solution de sel de nickel et réduction en métal).

Le nickel brut obtenu peut ensuite être purifié par une méthode électrolytique ou par un procédé dans lequel le métal brut et l'oxyde de carbone réagissent à 200/300 °C pour former du nickel carbonyle qui se décompose sélectivement d'abord en nickel et monoxyde de carbone puis dans des délais plus longs en carbonyles des autres éléments présents. Ce procédé permet d'obtenir du nickel pur à plus de 99,9 %.

b. Utilisations

Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et du chromel, à l'aluminium, au chrome et au soufre pour obtenir l'alumel. Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux utilisés par exemples dans la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine... Il est associé au cuivre et au zinc pour fabriquer des maillechorts. Il est utilisé dans les batteries

alcalines nickel-cadmium, dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques et comme catalyseur en chimie organique. Ses sels sont employés en solution pour le nickelage électrolytique.

c. Principales sources d'exposition

La présence de nickel dans l'environnement est naturelle et anthropique. Le nickel représente 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre. Il est présent dans divers minerais. Les principales sources anthropiques sont la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb.

Les composés du nickel sont présents sous forme particulière dans l'atmosphère, excepté le nickel tétracarbonyle que l'on trouve exclusivement en phase vapeur.

Le nickel est un des constituants des poussières en suspension dans l'atmosphère. Sa concentration est de l'ordre de 0,03 % (en relation avec la composition de la croûte terrestre).

d. Paramètres d'évaluation de l'exposition

d.1 Paramètres physico-chimiques

Tableau [I.7] : Paramètres physico-chimiques concernant le nickel

<i>Paramètre</i>	<i>Type de composé</i>	<i>Valeur</i>	<i>Référence</i>
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	Ni	58,69	[²⁵], [³⁷]
<i>Densité</i>	Ni	D ^{20/25} ₄ : 8,9	[²⁸],[²⁹], [⁴⁴]
<i>Solubilité dans l'eau (mg/L)</i>	Ni	insoluble	
<i>Viscosité dynamique (Pa.s)</i>	Ni (CO) ₄ Nickel et composés	0,212.10 ³ Non concerné	[³⁹]

d.2 Comportement

a. Dans l'eau

Le nickel à l'état bivalent peut former une large gamme de composés et constitue le seul état d'oxydation important du nickel (d'autres états d'oxydation comme le nickel (+4) peuvent être présents dans quelques complexes ou oxydes). La plupart des complexes formés par le nickel le sont avec un nombre de coordination six. Ainsi, en milieu aqueux, le nickel est

présent comme ion hexahydraté $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Le nickel reste très faiblement absorbé par la plupart des organismes vivants, mais est associé en grande partie à la matière particulaire [41, 47].

Des anions présents naturellement, comme OH^- , SO_4^{2-} ou Cl^- , forment des complexes avec le nickel dans une faible proportion. Le complexe $\text{Ni}(\text{OH})_2$ devient l'espèce dominante au-delà d'un pH égal à 9,5.

b. Dans les sols

Bien plus que la teneur totale, la spéciation et l'état physico-chimique du nickel sont des paramètres essentiels à considérer afin d'évaluer son comportement dans l'environnement et en particulier sa biodisponibilité. Ainsi, le nickel incorporé dans certains réseaux minéraux peut se révéler inerte. Dans les sols, les principales formes du nickel, et en particulier NiOH^+ , sont absorbées à la surface d'oxyde amorphe de fer, d'aluminium ou de manganèse [45].

La mobilité du nickel augmente aux pH faibles, alors que l'adsorption sur certains composés du sol peut devenir irréversible en milieu alcalin. Si le pH est le paramètre influençant le plus la mobilisation du nickel dans les sols, il faut aussi tenir compte de la concentration en sulfates (qui réduisent l'adsorption du nickel par complexation) et de la surface spécifique des oxydes de fer présents dans le sol [46, 45, 47]. La présence des cations tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} entraîne également une diminution de l'adsorption du nickel sur les composés du sol, résultat de phénomènes de compétition.

c. Dans l'air

Le nickel émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques l'est principalement sous forme d'aérosols, ce qui couvre une très large gamme de taille de particules : 5,4 μm serait le diamètre moyen des particules d'origine anthropique contenant du nickel [47].

La nature du nickel présent dans les particules d'origine anthropique varie selon l'origine de ces particules [46, 47].

d.3 Spéciation du nickel

Le nickel sous forme d'ions essentiellement au degré d'oxydation +2 donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation divers.

Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Sur la figure I.2 le potentiel standard du couple Ni/Ni^{2+} correspondant à la réaction (eq.I.2) :



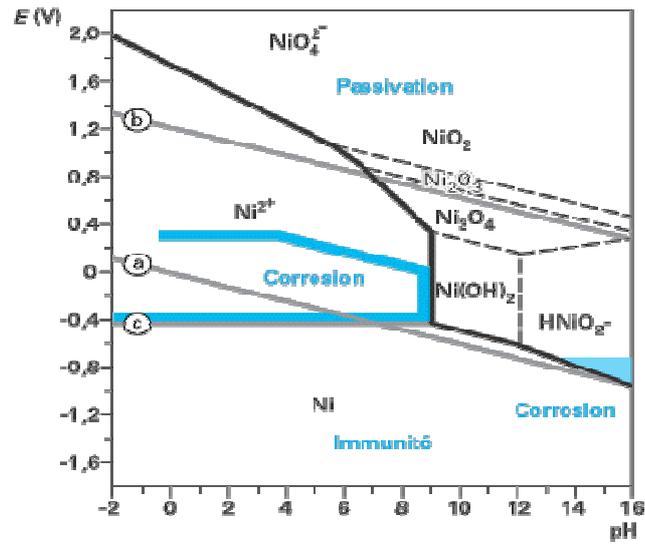


Figure I.2 : Spéciation du Nickel

I.B. Les capteurs chimiques/biocapteurs

I.B.1 Généralités sur les capteurs

I.B.1.1 Définition

Par définition, un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... (mesurande) en une grandeur électrique, généralement une tension, une intensité ou un courant. Sur la figure I.3 est présenté le principe d'un capteur [48]. On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.

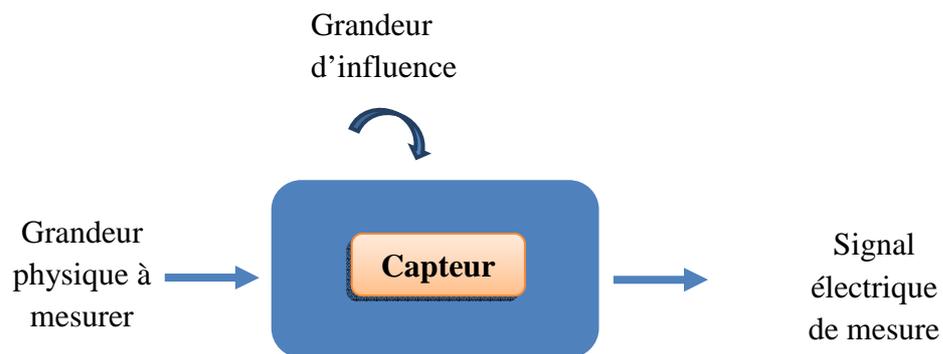


Figure I.3 : principe d'un capteur

I.B.1.2 Structure d'un capteur

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous (figure I.4) :

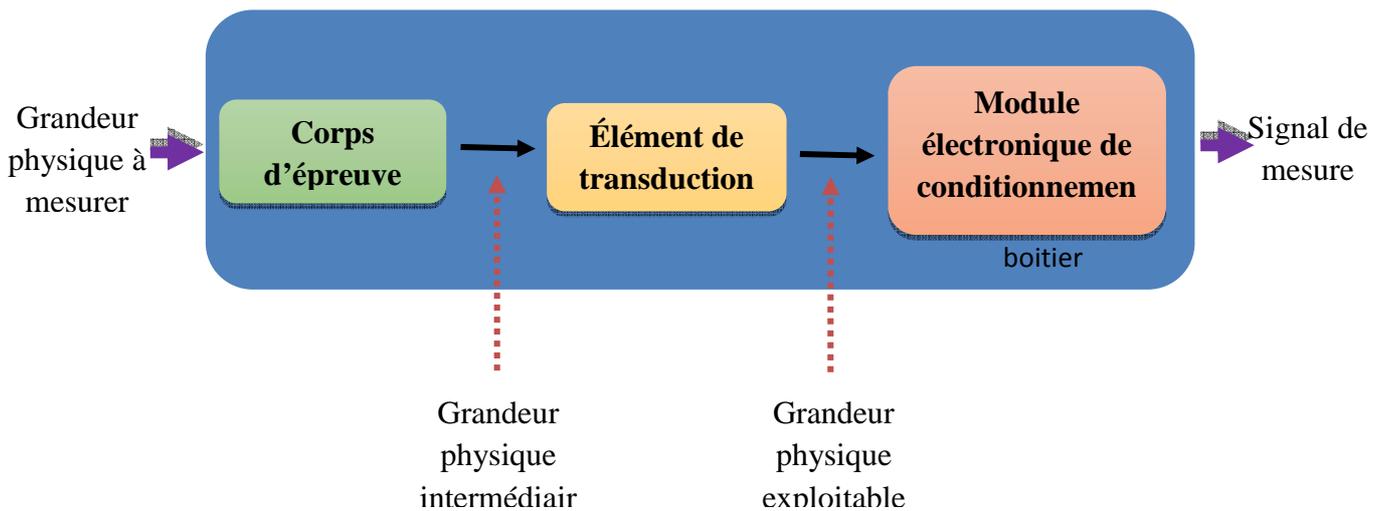


Figure I.4 : Structure d'un capteur

a. Le corps d'épreuve

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

b. Le transducteur

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

c. Le boîtier

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

d. L'électronique de conditionnement

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

1.B.1.3 Grandeurs d'influence

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

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;
- Les champs magnétiques variables ou statiques ; les premiers créent des f.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;
- La tension d'alimentation [49].

1.B.1.4 Paramètres caractéristiques des capteurs

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

a. Etendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure I.5). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières : le seuil et la saturation.

a.1 Saturation et Seuil

On dit qu'il y a saturation lorsque la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale S_{\max} , quelle que soit la valeur du mesurande : pour $m > m_{\max}$, $S = S_{\max}$. On ne peut donc pas mesurer correctement une grandeur supérieure à m_{\max} . L'origine de ce phénomène peut être mécanique (butées...) ou électrique (limitation en courant ou tension...). La saturation est courante, mais pas systématique, et l'on peut arriver dans le domaine de détérioration du capteur sans atteindre de saturation. Le seuil correspond à la valeur minimale du mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour $m < m_0$, $S = 0$. Cet effet de seuil peut provenir de frottements solides, du fonctionnement de diodes...

En résumé, on ne peut mesurer correctement que des mesurandes compris entre m_0 et m_{\max} . Il ne faut pas confondre cet intervalle avec la portion linéaire de la caractéristique, qui est a priori encore plus réduite.

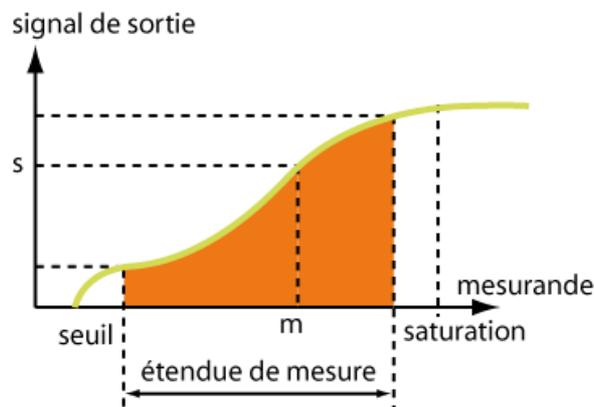


Figure I.5 : Courbe d'étalonnage du capteur

a.2 Etendue de mesure

C'est la différence algébrique entre les valeurs extrêmes pouvant être prises par la grandeur à mesurer, pour laquelle les indications d'un capteur, obtenues à l'intérieur du domaine d'emploi en une seule mesure, ne doivent pas être entachées d'une erreur supérieure à celle maximale tolérée. L'étendue de mesure est définie lors de l'étalonnage du capteur. Notons que le capteur peut généralement être exploité en dehors de la plage dite "étendue de mesure", mais dans ce cas il ne bénéficie plus de la garantie du constructeur quant à ses performances métrologiques. Rappelons aussi qu'il ne faut pas confondre l'étendue de mesure telle qu'elle est définie par le constructeur du capteur et la plage de mesure (souvent abusivement appelée étendue de mesure) qui sera celle d'une application donnée et qui sera donc en règle générale sensiblement réduite par rapport à l'étendue de mesure.

b. Domaine de linéarité

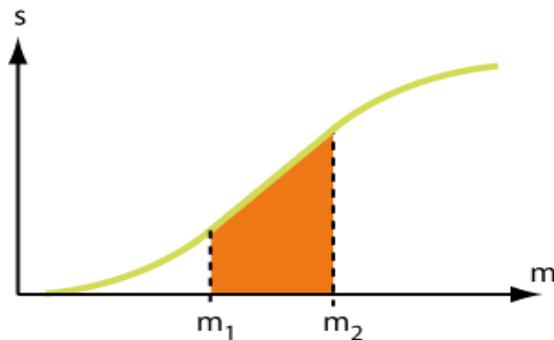


Figure I.6 : *Domaine de linéarité du capteur*

Le domaine de linéarité est le domaine pour lequel la caractéristique est une portion de droite (m_1 - m_2) (figure I.6). Dans ce domaine, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande. Si le capteur est parfaitement linéaire, la caractéristique est une droite (ou une portion). Dans la réalité, un capteur décrit comme linéaire présente toujours un écart par rapport à la linéarité.

c. Résolution - Précision

C'est un paramètre qui n'apparaît pas directement sur la courbe de réponse mais qui est une caractéristique de la réponse. C'est la plus petite variation de mesurande que peut détecter le capteur.

On exprime très souvent la précision en pourcentage de l'étendue de mesure (ou de la pleine échelle, % P.E). Il en est de même de beaucoup de caractéristiques fournies dans les documents techniques.

d. Rapidité - Temps de réponse.

La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande. Cependant la valeur finale étant le plus souvent atteinte de manière asymptotique, on retient alors comme principal critère d'évaluation de la rapidité d'un système, le temps de réponse à $n\%$ (en pratique le temps de réponse à 5%). (Figure I.7).

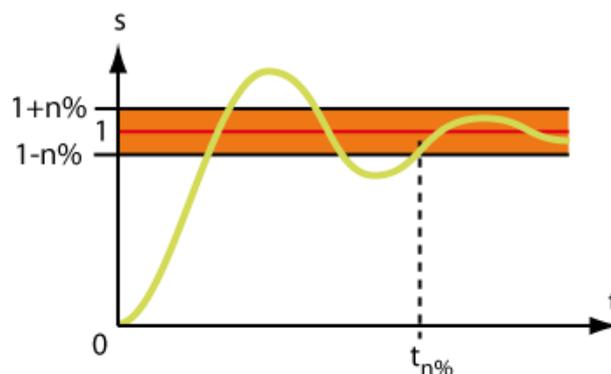


Figure I.7 : *Définition du temps de réponse à $n\%$*

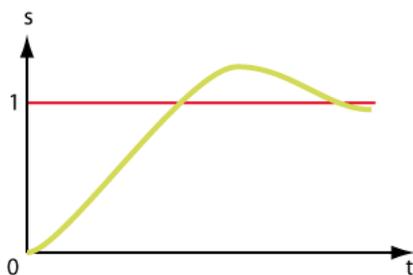


Figure I.8 : Allure de la réponse d'un système lent

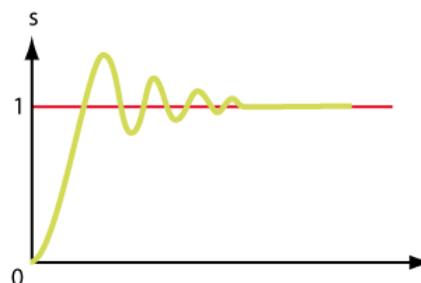


Figure I.9 : Allure de la réponse d'un système rapide

En régime transitoire, la relation entre le signal de sortie et le mesurande dépend du temps. Le capteur peut alors se modéliser très souvent comme un système du second ordre ou supérieur. Quelques capteurs comme les capteurs de température peuvent souvent se modéliser par un premier ordre.

La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesurages. Il permet de déterminer au bout de combien de temps (pour une précision donnée), après un changement de mesurande, la grandeur fournie par le capteur est effectivement représentative du mesurande. (Figure I.8, I.9)

e. Fidélité

La fidélité d'une méthode analytique exprime le degré de dispersion ou l'étroitesse de l'accord entre les valeurs d'une série de mesures obtenues à partir de plusieurs prises d'essai d'un même échantillon homogène, dans les conditions décrites dans la fiche technique. Elle s'exprime par la mesure de la répétabilité et de la reproductibilité.

- La répétabilité exprime la fidélité de la méthode lorsque les mêmes conditions opératoires (mêmes analyses, mêmes équipements, mêmes réactifs,...) sont appliquées sur un court intervalle de temps.

La répétabilité doit être évaluée soit sur la base d'au moins 9 déterminations couvrant l'intervalle de mesure spécifié (par exemple 3 concentrations avec 3 répétitions pour chaque concentration), soit sur la base d'au moins 6 déterminations à 100% de la concentration d'essai.

- La reproductibilité exprime la fidélité de la méthode entre laboratoires, du type : analyses différentes, équipements différents, réactifs de différentes origines, analyse réalisée sur plusieurs jours, etc.

La reproductibilité est à considérer dans le cas de la standardisation d'une méthode analytique. Pour chaque type de fidélité étudié, il convient d'indiquer l'écart type, l'écart type relatif (coefficient de variation) et l'intervalle de confiance ^[50].

f. Précision

L'écart entre la valeur du paramètre mesuré et l'information délivrée est la précision. Celle-ci, exprimée en pourcentage est l'incertitude absolue obtenue sur la grandeur électrique.

Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique pouvant être mesurée et le phénomène à mesurer.

g. Sensibilité

Il est possible de définir la sensibilité statique lors de l'étalonnage ou en régime permanent et la sensibilité dynamique en phase transitoire ou en phase dynamique. Dans le cas où la courbe d'étalonnage n'est pas linéaire, ce qui est fréquent, cette notion sera donc elle-même variable selon l'endroit de la courbe d'étalonnage où l'on se place, puisqu'elle représente très précisément la tangente en un point de la dite courbe d'étalonnage.

Notons que la sensibilité est parfois une notion ambiguë dans certains catalogues de constructeurs dont l'imprécision ne permet pas d'identifier s'il s'agit d'une valeur moyenne, d'une valeur en un point précis de la courbe d'étalonnage ou d'une valeur vraie en tout point.

I.B.2 Principe des capteurs chimiques

La reconnaissance chimique est en général basée sur une interaction ou une réaction spécifique entre l'espèce à détecter et la partie sensible [51]. Cette interaction est ensuite traduite par l'intermédiaire d'un transducteur en un signal physique mesurable (optique, électrique, piézoélectrique...) proportionnel à la concentration des espèces à détecter.

Les capteurs chimiques sont destinés à la détection et/ou à l'analyse de la concentration d'espèces chimiques ou biochimiques, gazeuses ou liquides en général. L'analyse d'espèces solides, bien que moins évidente, peut cependant être envisagée. Contrairement aux autres types de capteurs, les capteurs chimiques ont connu un succès limité sur le plan commercial, malgré la forte demande de nombreux secteurs de l'économie, tels que les industries chimique, métallurgique, automobile, électronique, agro-alimentaire, l'environnement, le domaine médical, les biotechnologies, etc... Ce fait est vraisemblablement lié à la difficulté technique de transformer une grandeur telle que la concentration d'une espèce chimique dans un liquide ou un gaz en signal électrique, tout en assurant simultanément reproductibilité, sensibilité et sélectivité.

Les divers types de capteurs chimiques fonctionnent suivant des principes physico-chimiques très variés. La thermodynamique, la physique des semiconducteurs et l'électrochimie interviennent cependant dans de nombreux cas, à savoir :

- capteurs à électrolyte solide,
- capteurs à oxyde semiconducteur,
- capteurs ampérométriques,
- capteurs capacitifs d'humidité.

I.B.2.1 Différents types d'interaction entre l'espèce chimique et la partie sensible du capteur chimique

a. Adsorption physique

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

b. Adsorption chimique

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

I.B.2.2 Différents types de transducteurs électrochimiques utilisés dans la conception des capteurs chimiques

Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité) [52], basés sur des principes différents sont utilisés afin de convertir la reconnaissance en un signal électrique exploitable. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique (l'oxydo-réduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant (eq.I.3) [53].



a. Transducteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électroactives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquée entre ces électrodes. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [54]. Comme le montre la figure I.10, l'interaction avec l'analyte peut provoquer une réaction directe ou indirecte de type redox (oxydo-réduction), modifiant l'accumulation de charges au niveau de l'électrode par rapport à une électrode de référence. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME) [55,56]. Le capteur ampérométrique le plus connu est le capteur d'oxygène O₂ (électrode de Clark). En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilités et rapidité de réponse.

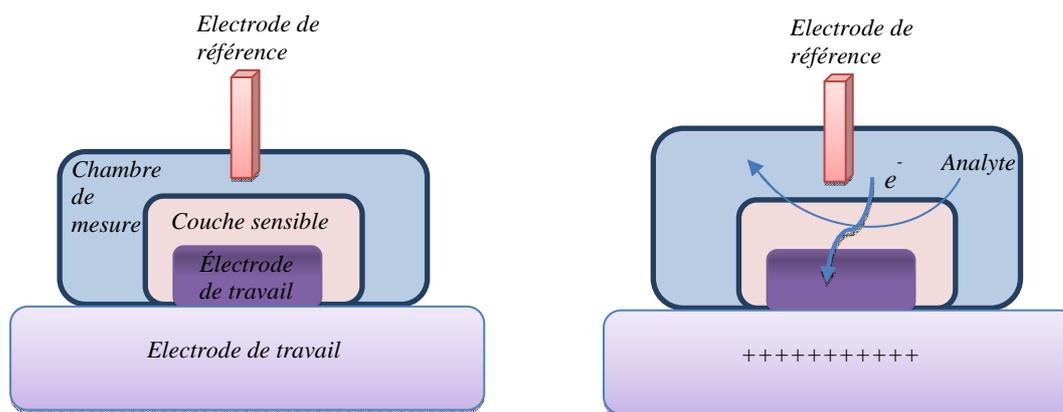


Figure I.10 : Principe de la transduction ampérométrique.

b. Transducteurs potentiométriques

Elle repose 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 [57]. Les transducteurs potentiométriques ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO₃, pNH₄, pF, pPO₄, silice) dans de larges gammes de concentration. Depuis les années 70, une autre génération des capteurs potentiométriques a été proposée par Bergveld [58], les ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) à base de transistor MOS avec une grille métallique isolée. Ce type de capteur remporte un grand succès dans diverses applications comme la biologie avec les BioFETs (biological FET), les ImmunoFETs, les EnFETs (Enzyme modified Field Effect Transistor), ou encore pour la détection des ions avec les ISFETs (ion selective field effect transistor), ces transducteurs sont disponibles dans le commerce (comme les ChemFET), principalement comme capteurs de pH [59].

c. Transducteur conductimétrique

Les méthodes de transduction par conductimétrie sont attractives grâce à leur simplicité de fabrication et leur facilité d'utilisation. Comme le montre la figure I.11, les transducteurs conductimétriques mesurent les changements d'impédance électrique entre deux électrodes, où les variations peuvent avoir lieu à une interface ou dans la région comprise entre les électrodes. Contrairement aux transducteurs ampérométriques et potentiométriques, la simplicité de fabrication provient de l'absence d'électrode de référence. Les capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentées dans la solution. La limite de détection est de l'ordre du ppm à quelques ppb suivant les espèces chimiques à détecter et le matériau utilisé. 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 [60]. La mesure de deux types d'impédance peut être un avantage ou un inconvénient, selon la composition du milieu principalement. Par exemple, si les changements doivent être mesurés à l'interface des électrodes, la composition du milieu dans la région entre les électrodes (la force ionique entre autre) peut perturber les mesures. C'est pourquoi, malgré la simplicité du

principe de détection, des optimisations sont nécessaires afin d'améliorer la sélectivité de la détection.

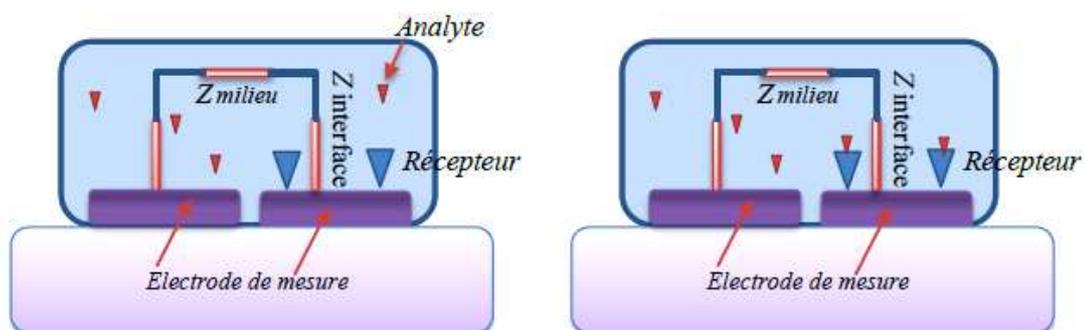


Figure I.11 : Principe de la transduction conductimétrique.

I.B.3 Les biocapteurs

I.B.3.1 Définition et domaine d'application

Un biocapteur est un outil analytique composé d'un élément biologique appelé biorécepteur lié à un transducteur. Le biorécepteur reconnaît spécifiquement une molécule du milieu et l'information biologique qui en résulte est convertie par le transducteur en un signal analytiquement utile (figure I.12) [61]. Le premier biocapteur a été développé par Clark en 1962 [62] et depuis, les communautés de recherches de divers domaines ont travaillé ensemble pour développer des dispositifs de détection de plus en plus sophistiqués et fiables pour des applications dans différents domaines. L'objectif du développement d'un biocapteur est d'aboutir à un dispositif de taille réduite (portatif) permettant de détecter, d'alerter, voire de doser directement l'analyte d'intérêt, de façon rapide, de préférence sans nécessiter l'ajout d'autres réactifs ou de prétraitement de l'échantillon [63].

Un biocapteur permet de détecter et de doser un élément qui joue le rôle de substrat ou d'effecteur de l'élément biologique [64-65] et aussi de suivre un phénomène comme par exemple doser une activité enzymatique [66].

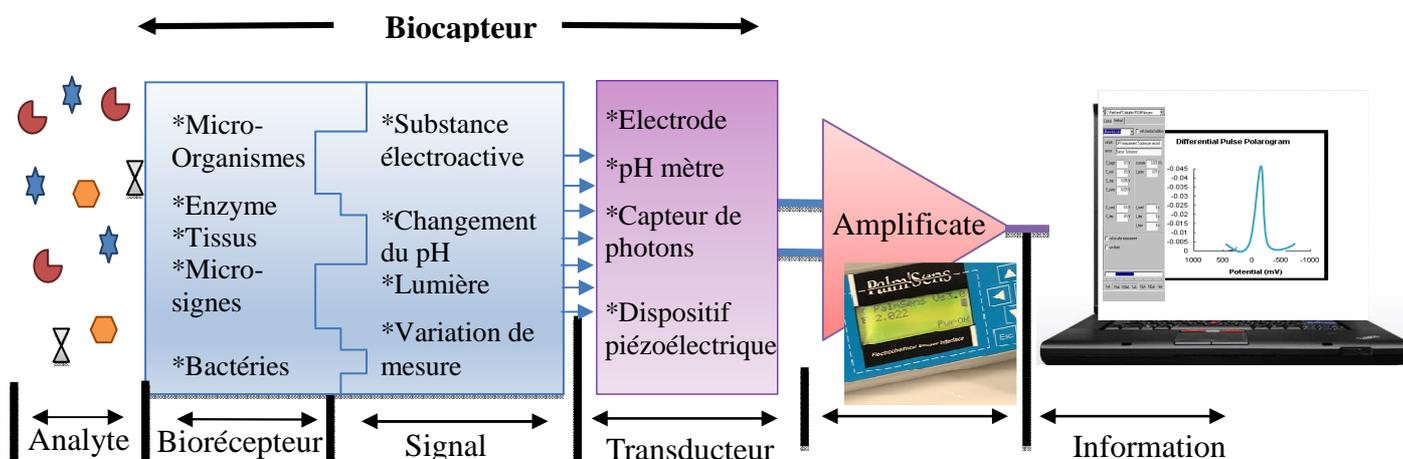


Figure I.12 : Schéma de principe d'un biocapteur

I.B.3.2 Généralités

Les progrès récents considérables des techniques mises en jeu dans des domaines de la médecine, de la biologie clinique, de l'agro-alimentaire et du contrôle de qualité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques) ont conduit à la mise au point de méthodes analytiques de plus en plus précises et sélectives. Les biocapteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection. De plus, leur petite taille, leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site en fait des outils particulièrement intéressants. Le marché actuel des biocapteurs est en forte expansion. Un tour d'horizon des nouveaux produits de ce type commercialisé ou en phase de l'être montre l'effervescence du secteur au niveau international. Une préparation réussie du biocapteur dépend principalement de la nature de l'enzyme et de son mode d'immobilisation. L'utilisation de certaines enzymes dont les gènes ont été modifiés permet de remédier aux problèmes de sélectivité et de stabilités opérationnelles des biocapteurs enzymatiques.

I.B.3.3 Historique

Les premiers développements de biocapteurs ont été faits par Clark [62] par l'association d'une membrane enzymatique contenant le glucose oxydase et une électrode à oxygène. Ensuite en 1967, Updike et Hicks, ont mis au point une électrode à glucose oxydase permettant le dosage de glucose dans une solution biologique [67], la diminution de la concentration d'oxygène mesurée est proportionnelle à la concentration en glucose. Les idées de Clark sont devenues réalité commerciale en 1975 avec la relance réussie de l'analyseur de glucose par Yellow Springs Instrument Company basé sur la détection ampérométrique du peroxyde d'hydrogène. Depuis ces premiers développements, l'intérêt porté aux biocapteurs ne cesse de grandir et des biocapteurs se basant sur d'autres types de transducteurs, autres que les

électrodes ampérométriques, destinés à des applications dans des domaines divers (biomédical, agro-alimentaires, environnement...), ont vu le jour.

I.B.3.4 Classification

Les biocapteurs peuvent être classés selon plusieurs paramètres :

- Classement selon la nature du transducteur associé : biocapteurs électrochimiques, biocapteurs optiques, biocapteurs thermiques, biocapteurs à effet piézoélectrique.
- Classement selon l'espèce à détecter, en effet les biocapteurs peuvent être classés également suivant les phénomènes qu'ils permettent de suivre. Ainsi, on peut les différencier selon le fait qu'ils permettent de suivre soit directement un analyte ou une activité biologique soit indirectement à travers par exemple le suivi d'une inhibition de l'activité catalytique par des toxiques ou des métaux lourds.
- Classement selon le type de reconnaissance moléculaire (biorécepteur): on distingue ainsi les biocapteurs enzymatiques (avec une enzyme comme biorécepteur), les biocapteurs immunologiques et les biocapteurs microbiens.

I.B.3.5 Le biorécepteur

Le biorécepteur constitue le premier maillon du biocapteur. Il permet l'identification de l'espèce à détecter grâce à son site particulièrement sélectif. Le biorécepteur assure ainsi la reconnaissance moléculaire, associée ou non à la transformation de l'espèce à détecter. Cette transformation, très localisée, de l'espèce présente dans l'échantillon, se fait généralement par l'intermédiaire d'une molécule active (par exemple : enzyme, anticorps, ADN, cellule entière, micro-organisme) immobilisée. Dans un biocapteur, le biorécepteur offre une spécificité et une sensibilité élevée pour un groupe particulier d'analyte, ainsi qu'une réponse rapide. Plusieurs types de biorécepteurs ont été utilisés comme moyen de reconnaissances moléculaires pour le développement de biocapteurs (figure I.13). Parmi ces biorécepteurs on cite par exemple les biocapteurs à enzymes qui utilisent généralement des enzymes spécifiques pour la capture et la génération catalytique d'un produit qui est alors directement mesuré grâce à une large gamme de transducteurs (électrochimiques, optiques, thermiques, acoustiques...). Ce type de biocapteurs a été souvent utilisé pour la quantification de contaminants tels que les pesticides, herbicides ou antibiotiques.... Le biorécepteur microorganisme est utilisé comme biocapteur pour la synthèse pharmaceutique, le traitement des eaux usées et l'industrie alimentaire.

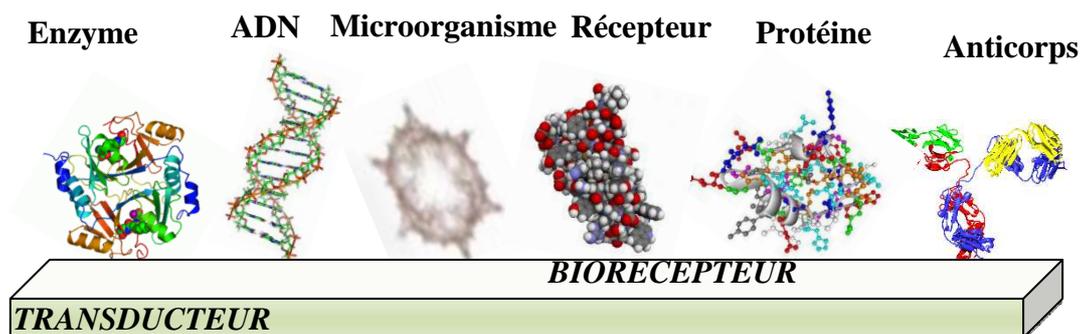


Figure I.13 : Représentation schématique des différents biorécepteurs.

I.B.3.6 Classification des biocapteurs selon le type de biorécepteur

La nature des biorécepteurs est très variée et il existe autant de biorécepteurs que d'analytes potentiellement détectables. Plusieurs types de biorécepteurs ont été utilisés comme moyen de reconnaissance moléculaire (voir figure I.12) pour le développement de biocapteurs. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à définir les enzymes qui seront utilisés comme biorécepteurs dans une partie de mon travail.

a. Les biocapteurs enzymatiques

Un capteur enzymatique peut être considéré comme la combinaison de tout type de transducteur avec une fine couche enzymatique destinée, "en général" à mesurer la concentration d'un substrat. La réaction enzymatique assure la transformation du substrat en produits de réaction détectables par le transducteur [68]. La représentation schématique d'un capteur enzymatique est donnée par la figure I.14.

La surface sensible du transducteur est mise en contact avec la couche enzymatique. On suppose qu'il n'existe pas de transfert de masse à travers cette interface. La face externe de la couche enzymatique est trempée dans une solution contenant le substrat à doser. Ce substrat va migrer vers l'intérieur de cette couche et sera décomposé en produit de réaction dès qu'il entrera en contact avec l'enzyme immobilisée. Pour assurer une mise en équilibre rapide des concentrations, la membrane enzymatique doit être aussi fine que possible et la solution bien agitée pour assurer un apport constant en substrat.

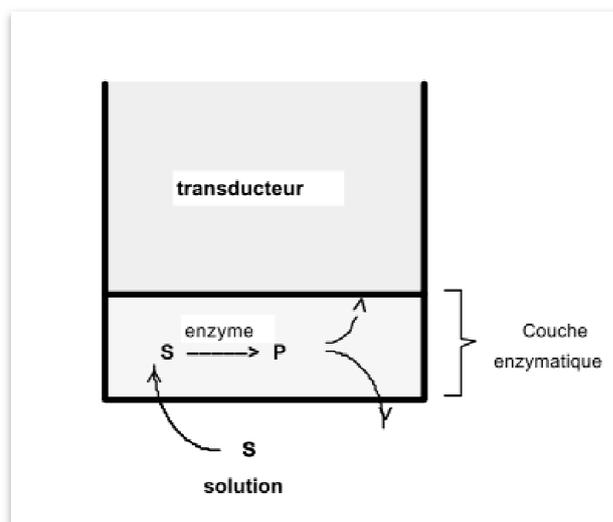


Figure I.14 : La diffusion du substrat *S* et du produit *P* dans une couche enzymatique [69].

En résumé, les différentes étapes mises en jeu au cours du fonctionnement du capteur enzymatique sont :

- 1- Transport du substrat de la solution vers la couche enzymatique.
- 2- Diffusion du substrat dans cette couche, accompagnée de la transformation enzymatique du substrat en produit de réaction.
- 3- Migration du produit vers le transducteur.
- 4- Conversion de la concentration du produit à cette interface, par le transducteur, en signal électrique.

b. Les enzymes

Les enzymes sont des biorécepteurs couramment utilisés. De très nombreux travaux portent, en effet sur la mise au point de biocapteurs permettant le suivi d’une activité enzymatique. Elles sont des molécules indispensables aux réactions métaboliques puisqu’elles jouent le rôle de catalyseurs en abaissant l’énergie d’activation nécessaire à la réaction. D’un point de vue structural, ce sont des protéines qui ne sont pas modifiées au cours de la réaction. Les unités structurales de base sont des acides aminés, qui sont unis par des liaisons peptidiques pour former des chaînes polypeptidiques.



Les groupements R possèdent souvent des fonctions NH₂ ou COOH permettant leur immobilisation par liaisons covalentes sur des supports insolubles [70]. La spécificité de l’enzyme est souvent attribuée à sa structure tridimensionnelle très élaborée permettant la formation du site actif responsable de la catalyse enzymatique. Le site actif de l’enzyme est une zone particulièrement importante de la protéine, ce sont des cavités de caractère non polaire et dans lesquelles les substrats s’insèrent. Le site actif est constitué d’au moins deux parties fonctionnelles, qui peuvent ou non être voisines sur la chaîne polypeptidique (sinon, la structure tertiaire les amène près l’une de l’autre) :

- ✓ Le site catalytique qui est constitué des résidus qui sont directement impliqués dans la formation et la rupture des liaisons chimiques. Ces résidus sont souvent localisés dans le fond de la cavité, et dans la majorité des cas, possèdent des chaînes latérales ioniques ou réactives.
- ✓ Le site de reconnaissance du substrat est constitué de certains acides aminés qui sont associés avec l'orientation du substrat, et donc, avec la spécificité de l'enzyme.

La liaison du substrat au site actif implique souvent de nombreuses liaisons non-covalentes de types :

- Van der Waals
- Electrostatiques
- Ponts hydrogènes

Ces trois types de liaisons non-covalentes diffèrent dans leurs force et leurs spécificité. De plus, elles sont profondément affectées par la présence d'eau.

I.C. Conclusion

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



CHAPITRE II

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.A Introduction

Afin de pouvoir situer les travaux présentés dans ce manuscrit, un rappel des principales connaissances sur les électrodes de diamants dopés au bore (BDD) est proposé dans ce chapitre. Dans un premier temps, les caractéristiques fondamentales du matériau seront décrites, ainsi qu'un bref descriptif des méthodes de synthèse et de ses applications potentielles. Puis, les propriétés physico-chimiques de la surface de ce matériau seront présentées, leur rôle dans le comportement électrochimique des électrodes étant prépondérant. Pour finir, une généralité sur le liquide ionique, ses principales propriétés, son extraction et utilisations dans tous les domaines, ainsi qu'un bref aperçu sur les méthodes électrochimiques utilisées seront abordées.

II.B Rappels bibliographiques sur les électrodes de Diamant

II.B.1 Le matériau diamant – Généralités

Les formes allotropiques du carbone présentes naturellement à l'état solide sur terre sont le carbone amorphe et trois formes cristallisées : le graphite, le diamant et la lonsdaléite¹, qu'on expliquait jusqu'en 1970 par le type de liaisons carbone à carbone le constituant, respectivement sp^2 et sp^3 .

Sous la forme diamant, les liaisons carbone-carbone sont de type sp^3 , les atomes de carbone forment des sites tétraédriques avec leurs 4 plus proches voisins, et la structure du cristal obtenu est cubique faces centrées (figure II.1).

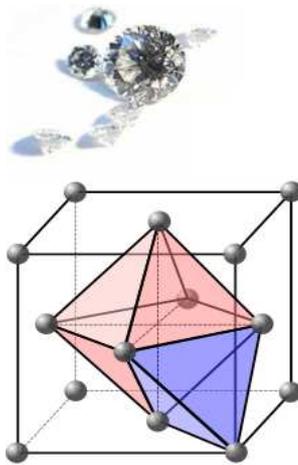


Figure II.1 : Structure du diamant

Sous la forme graphite, les liaisons sont de type sp^2 (figure II.2) et dans les plans, les atomes de carbone sont arrangés de manière hexagonale.

¹ La lonsdaléite est un minéral qui est, avec le diamant et le graphite, l'une des trois formes cristallisées naturelles du carbone. C'est un élément natif qui est très rare ; il a été découvert en 1967 dans le cratère météoritique de « Canyon Diablo » en Arizona. Le nom « lonsdaléite » vient de Kathleen Lonsdale (1903-1971), cristallographe anglaise

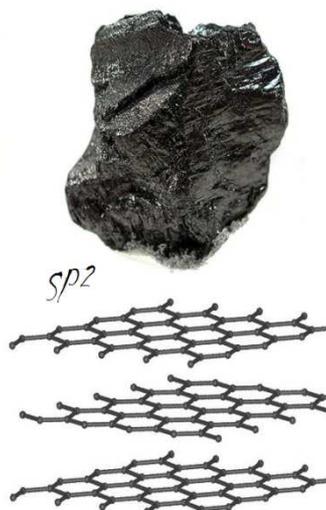


Figure II.2 : Structure du graphite

Tableau [II.1] : Formes allotropiques du carbone à l'état solide.

<i>Forme</i>	<i>Hybridation</i>	<i>Structure</i>	<i>Existence</i>
Graphite	sp ²	Cristal hexagonal bidimensionnel empilé Cristal trigonal (métastable)	naturelle
graphène	sp ²	Cristal hexagonal bidimensionnel	naturelle (mélangé au graphite), synthétique (mono-couche)
Diamant	sp ³	cristal cubique (tétraédrique) synthétique	naturelle
Lonsdaléite ("diamant hexagonal")	sp ³	cristal hexagonal tridimensionnel	
Fullerène (nanosphères de carbone)	sp ²	cluster	synthétique
Nanotubes de carbone & oignons, nanobuds, mégatubes, anneaux	sp ² (et sp ³ ?)	à simple, double ou multiple parois	synthétique
Carbone amorphe. Charbon, suie, noir de carbone	sp ² -sp ³	pas de structure cristalline agrégat de cristaux	naturelle
Nanomousse (carbone méso-poreux)	sp ²	cluster	synthétique
Carbyne	sp	polymère linéaire	synthétique (intermédiaire)

<i>Chaoite</i>	sp	polymère linéaire	peut-être dans les météorites
<i>Carbone moléculaire</i> (C_2, C_3, C_5)	?	cyclique	synthétique
<i>Carbone vitreux</i>	sp2		synthétique
<i>Carbone métalloïde</i>			théorique
<i>Hexagonite</i>	sp-sp2		théorique
<i>Prismatique C_8</i>		cluster	théorique

II.B.2 Propriétés du diamant

Le réseau cristallin du diamant est très dense (1,54 Å entre chaque atome voisin). Ce matériau possède un grand nombre d'atomes par unité de volume ($1,76 \cdot 10^{23}$ atomes.cm⁻³). Les fortes énergies de cohésion atomiques (7,3 eV/atome) et sa très faible distance interatomique font du diamant un matériau très résistant, électriquement isolant et très bon conducteur thermique (20 W.cm⁻¹.K⁻¹, 5 fois plus élevée que celle du cuivre). Il est inerte vis-à-vis d'agents agressifs aussi divers que sont les acides, les bases, les oxydants et réducteurs. Le diamant est également très résistant aux rayonnements ionisants (dose intégrée maximale de 2,5 MGy pour le rayonnement gamma de 1 MeV). De plus, son utilisation dans le domaine de la dosimétrie médicale est envisageable car son numéro atomique ($Z = 6$) est très proche de celui du tissu humain ($Z = 7,1$) [71,72].

Le tableau ci-dessous récapitule les principales caractéristiques physiques du diamant et les compare avec celles du silicium [73].

Tableau [II.2] : Caractéristiques physiques du diamant comparées à celles du silicium.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Diamant</i>	<i>Silicium</i>
<i>Durée de vie des porteurs de charges</i>	100 ps à 10 ns pour le diamant polycristallin et 30 ns pour le diamant monocristallin	0,10 μs
<i>Densité atomique</i>	$1,76 \cdot 10^{23}$ atomes.cm ⁻³	$4,96 \cdot 10^{22}$ atomes.cm ⁻³
<i>Densité</i>	3,51	2,33
<i>Largeur de bande</i>	5,5 eV	1,1 eV
<i>Résistivité</i>	de 1012 Ω.cm à 1015 Ω.cm	5.105 Ω.cm

Mobilité des électrons à 300 K	2000 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1350 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Énergie de cohésion	7,37 eV par atome	4,63 eV par atome
Énergie de création paire électron/trou	13 eV	3,6 eV
Température maximale d'utilisation	> 500 °C	50 °C

II.B.3 Synthèse du diamant

Au vu des propriétés intéressantes du diamant pour la recherche et l'industrie, les chercheurs se sont naturellement intéressés à sa synthèse. Le premier diamant artificiel provient de Stockholm et date de 1953 [74].

Dans le cadre de cette étude la synthèse du diamant se fera par dépôt en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPCVD). La méthode MPCVD nécessite au moins deux gaz, le premier apporte les atomes de carbone (méthane), le second est l'hydrogène. La pression de l'enceinte est comprise entre 30 et 100 mbar.

Ces deux gaz forment un mélange gazeux qui sera ionisé grâce à un champ électrique intense. Ce champ électrique est produit par l'énergie micro-onde. Le mélange gazeux se transforme alors en plasma. Plusieurs facteurs influencent la qualité du matériau produit : la pression dans l'enceinte, la température du substrat (900 °C), la puissance micro-onde (quelque kW) et la composition du mélange gazeux. (Figure II.3)

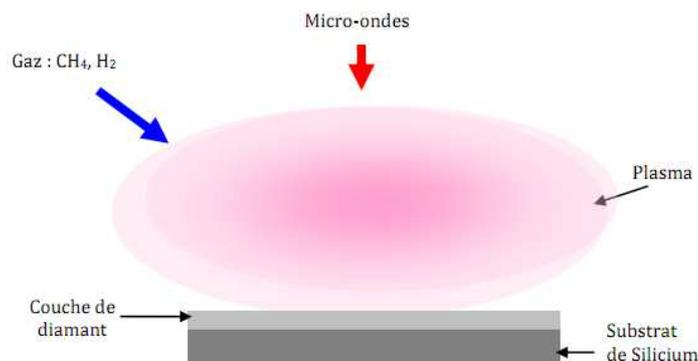


Figure II.3 : Schéma de principe de la méthode MPCVD

La première étape de synthèse est la nucléation. Elle consiste à créer des germes de diamant sur un substrat de silicium. Ce dernier est utilisé sous la forme de disques de 5 cm de diamètre recouvert de nanoparticules de diamant par spin coating afin d'initier la nucléation.

A partir des sites de nucléation, les germes de diamant croissent pour finalement se rejoindre (coalescence) et ainsi former un dépôt poly-cristallin (figure II.4).

Une nouvelle phase débute alors, elle est nommée phase de croissance du film.

Les atomes de carbone vont venir se lier à la surface des cristaux afin de les faire grandir.

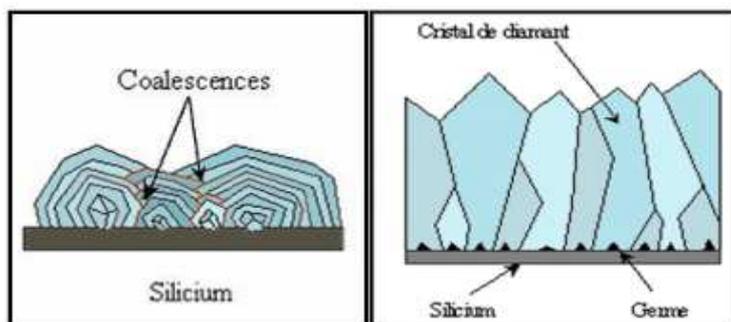


Figure II.4 : dépôt poly-cristallin, phase de croissance du film

Le but de cette étude étant l'utilisation du diamant de synthèse pour des applications de type capteurs électrochimiques, il est nécessaire de le doper au bore afin qu'il acquière les propriétés de conduction électrique et de réactivité électrochimique. Pour se faire, il sera dopé au bore (dopage de type p). La concentration en bore qui sera inclus dans le matériau sera contrôlée par l'addition d'oxygène sous forme gazeuse.

La fonctionnalisation du diamant

Pendant longtemps, la surface du diamant était considérée comme chimiquement inerte à la plupart des réactifs. Sa modification de surface était même vue comme impossible comparée à d'autres semi-conducteurs.

Ces quinze dernières années, de nombreux progrès ont été réalisés dans la compréhension de la chimie de surface du diamant. Cela a permis de développer de méthodes robustes quant à l'introduction de différents groupes fonctionnels sur la surface du diamant.

Ces méthodes sont basées sur la chimie, la photochimie, et dans le cas des électrodes de diamant sur l'électrochimie. Les techniques traitées ici, ont été adaptées sur diamant sur la base de leur développement sur silicium ou sur carbone vitreux.

- **Le diamant hydrogéné**

Le diamant après synthèse, sorti du bâti, possède une surface hydrogénée, il est alors très hydrophobe.

Lorsque le diamant est lourdement dopé au bore ($[B] > 3 \times 10^{20} \text{ B.cm}^{-3}$), il possède un comportement métallique, et peut servir d'électrode pour l'électrochimie. Au travers de l'étude de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4), un très faible courant de fond ainsi qu'une large fenêtre électrochimique de 3,5 V ont été obtenus [75]. Ces électrodes peuvent réduire à des bas potentiels et même oxyder à des hauts potentiels des composés que certaines électrodes conventionnelles telles que l'or, le platine, le carbone vitreux ne peuvent atteindre. Elles demeurent alors très intéressantes à des fins environnementales puisque cela leur permet de réduire les nitrates et d'oxyder les composés organiques qui polluent les eaux sans attaquer l'eau.

Néanmoins, même si pendant très longtemps, la surface hydrogénée du diamant était considérée comme très stable, de récents travaux ont démontré que celle-ci s'oxydait naturellement à l'air et se stabilisait au bout d'une semaine. Ceci mène alors à une baisse de la

réactivité de la surface avec une diminution très rapide de la constante de transfert de charge k_0 . Des traitements (électro-)chimiques permettent d'«activer» les électrodes pour les stabiliser mais aussi pour obtenir des très bons k_0 [76].

II.B.4 Types de conductance des matériaux diamant et leur préparation

En raison de sa grande largeur de bande interdite supérieure à 5 eV, le diamant non dopé est normalement électriquement isolant et ne peut pas être utilisé en tant que matériau d'électrode. Mais comme d'autres grands matériaux non conducteurs le diamant peut être transformé en conducteur par dopage avec certains éléments. Le phosphore [77] et l'azote sont utilisés comme dopant (dopants donneurs). Actuellement, dans la plupart des cas le bore est utilisé en tant que dopant (dopants accepteurs). Il en résulte un semi-conducteurs de type p.

I.B.4.1 Dopants donneurs

Les dopants donneurs sont principalement concentrés sur les premiers atomes de la colonne V du tableau de Mendeleïev : l'azote (N), le phosphore (P) et l'arsenic (As).

Le phosphore est le dopant qui a été le plus étudié et a donné les résultats les plus concluants et satisfaisants [78, 79]. Toutefois, son énergie d'ionisation est de 0,6 eV, elle limite fortement la présence d'électrons à température ambiante.

L'azote, premier élément de la colonne V, est très soluble dans le diamant. Sa masse atomique est de 14 g/mol. En revanche, son énergie d'ionisation est 1,7 eV, ce qui est bien trop élevé pour obtenir des conductivités acceptables, à température ambiante. Du fait de sa haute énergie d'ionisation, on ne le considère généralement pas comme un dopant mais comme un piège profond. Il pourrait éventuellement trouver des applications électroniques à de très hautes températures [80].

I.B.4.2 Dopants accepteurs

Pour ce qui est du dopage de type p, le dopant utilisé est le bore. Le diamant dopé au bore existe à l'état naturel (diamant IIb) mais il est très rare. Le bore confère au diamant sa coloration bleue. Placé en site substitutionnel, il a une énergie d'activation de 0,37 eV [81].

Cette énergie, relativement grande, induit un faible taux d'ionisation à température ambiante, ce qui limite la conductivité du diamant modérément dopé à de faibles valeurs.

Du fait de sa faible masse (11 g/mol), le bore est le dopant qui donne les meilleurs résultats en implantation ionique, dopants p et n confondus, créant moins de dommages dans le cristal que la plupart des autres atomes.

II.B.5 Les techniques de dopage

Nous allons présenter ici les principales techniques de dopage du diamant par diffusion et par implantation ionique relevés dans la littérature.

Il a été mis en évidence que les surfaces de diamant qui ont une des terminaisons hydrogène peuvent présenter une conduction de type p [82]. Cette conduction de surface est exploitée pour réaliser des composants à effet de champ haute fréquence [83] mais ne convient pas pour la réalisation de composants de forte puissance, lesquels nécessitent l'exploitation du volume du semi-conducteur. De plus, elle n'est pas stable en température [84].

II.B.5.1. Le dopage par diffusion

Cette technique a jusqu'ici été jugée peu efficace dans le cas du diamant. Les faibles valeurs des coefficients de diffusion de la plupart des impuretés dans le diamant la rendent peu fiable, surtout à des températures inférieures à 1400 °C. Ceci est dû notamment à la très forte densité atomique du diamant. D'après plusieurs études, la faible diffusivité des dopants est compensée par une forte température, allant de 1400 °C à 1900 °C [85-87]. La température est cependant limitée par le mécanisme de transformation du diamant en graphite, qui peut commencer aux alentours de 1500 °C.

Tsai *et al.*, [85], montrent que la source du dopage est du nitrure de bore cubique. La diffusion est obtenue par RTP (Rapid Thermal Process) à 1400 °C pendant 30 à 60 s. Les auteurs extraient un coefficient de diffusion du bore dans le diamant de 1.10^{-12} cm²/s à partir des mesures SIMS réalisées.

Dans l'étude de Popovici *et al.*, [88] la température n'est pas contrôlée car l'échantillon est situé à une distance d'1 mm d'un filament maintenu à une température de 2100 °C. La source utilisée est un film de bore solide déposé sur l'échantillon. Des mesures SIMS permettent d'extraire une constante de diffusion de 4.10^{-13} cm².s⁻¹.

Dans l'étude de Krutko *et al.*, [86] l'échantillon de diamant est préalablement encapsulé dans du bore. Après une étape de diffusion de 2 minutes à 1600 °C, les auteurs mesurent une résistance par carré de l'ordre de 350 Ω, et une profondeur de diffusion de l'ordre de 600 nm. La constante de diffusion du bore est estimée à $5,2.10^{-12}$ cm²/s à cette température.

D'autres études proposent de compenser la faible diffusivité des dopants en utilisant la diffusion assistée par champ électrique (EFED) [88-90].

Ces études concernant la diffusion du bore dans le diamant ne sont associées qu'à peu de caractérisations électriques, notamment de mesures de mobilité ou d'énergie d'activation des dopants.

II.B.5.2. Le dopage par implantation ionique

L'implantation ionique est une technique de dopage particulièrement simple du point de vue de la maîtrise des niveaux de concentrations et des géométries de profils d'impuretés réalisés.

Elle a été déterminante dans la conception de composants silicium ayant des géométries complexes. Elle pourrait apparaître, dans le cas du diamant, comme une solution plus simple. Les premiers essais de dopage du diamant par implantation ionique remontent aux années 60 [91].

Le dopage du diamant par implantation ionique été l'objet de nombreuses recherches au cours des 15 dernières années. La difficulté majeure de cette technique est la nature métastable des liaisons C-C de types sp³ relatives au diamant. Le procédé d'implantation ionique crée des failles dans la structure cristalline du diamant, conduisant à la recristallisation de certaines liaisons sp³ en liaisons sp², à la création de lacunes, d'interstitiels, de liaisons pendantes ou d'agrégats de défauts. Ceci peut donner lieu à la formation d'une couche conductrice à l'intérieur des échantillons de diamant [92].

II.B.5.3. La méthode CIRA

La méthode CIRA (Cold Implantation Rapid Annealing) [93- 95], proposée par Prins, donne des résultats satisfaisants. Il observe que les interstitiels commencent à migrer à température ambiante, laissant derrière eux une forte densité de lacunes qui se combinent entre elles pour former des agrégats de défauts qui rendent le recuit post-implantation peu efficace. Il met au point un procédé consistant à effectuer l'implantation à très basse température, pour limiter la diffusion des interstitiels et des lacunes. L'échantillon est ensuite recuit in situ, pour que le passage de la basse à la haute température, appropriée pour la recombinaison des interstitiels dopants avec les lacunes, se fasse le plus rapidement possible (quelques secondes). Avec cette technique, et en la combinant avec un deuxième recuit à plus haute température (1400 °C), pour éliminer les défauts cristallins subsistants, Fontaine et al., ont obtenu de bons résultats [96].

L'un des critères de cette technique est que la dose implantée ne doit pas dépasser la dose critique de graphitisation. Tshepe et al. [97, 98], en multipliant le procédé CIRA, réalisent de multiples étapes implantation multi-énergie/recuit et parviennent ainsi à réaliser des couches ayant des dopages meilleurs, allant jusqu'aux dopages élevés ($> 1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Il faut cependant préciser que ces nombreuses étapes sont, finalement, relativement lourdes à mettre en œuvre et demandent un équipement très spécifique.

II.B.5.4. Implantation par CVD

Semblable aux électrodes platinées, les électrodes de diamant dopé en film mince est déposé sur un substrat conducteur [99, 100]. La technique de dépôt CVD est assistée par plasma. Le plasma nécessaire pour le dépôt est activé soit par des filaments chauds [99, 100, 101] ou par un rayonnement de micro-ondes [102]. Dans les deux cas, la phase gazeuse (environ 10 à 50 mbar) se compose généralement de l'hydrogène comme gaz porteur, le méthane (0,5% - 3% de CH_4 dans H_2) ou d'un mélange acétone / méthane [102] en tant que source de carbone et d'autres gaz qui fournissent des dopants [99, 100, 101, 102]. L'utilisation de micro-ondes, se fait soit par voie thermique ou filaments chauds (température de filaments : environ 2200 à 2800 °C), la phase gazeuse est activé pour former un plasma.

Avant le dépôt le substrat doit être pré-traité correctement [99, 100]. Une étape de prétraitement important est l'activation de la surface avec des particules de diamant à l'échelle nanométrique [100]. Ces cristallites de diamant minuscules sont les sites de nucléation pour la croissance du film mince de diamant pendant le processus CVD. L'activation de surface (semis prétraitement) peut par exemple être effectuée par le polissage du substrat avec de la poudre de diamant ou en immergeant le substrat dans une suspension de particules de diamant à l'échelle nanométrique accompagné par traitement aux ultrasons. La température du substrat pendant la production du film de diamant est d'environ 750 à 825°C. Les taux de croissance typiques sont compris entre 0,2 et 3 mm / h [99]. L'épaisseur des films minces de diamant est généralement comprise entre 1 et 10 nm, mais d'autres épaisseurs sont possibles. Les films minces de diamant nano-cristallin ont une structure micro-cristalline et une surface rugueuse.

Les substrats pour le dépôt de film de diamant dopé sont généralement soit de silicium (à la fois monocristallin et polycristallin) ou des métaux d'auto-passivation tels que le titane,

le tantale, le tungstène, le molybdène et le niobium. Niobium semble être le mieux adapté des matériaux de substrat métallique, car il peut résister à des conditions de dépôt (température élevée avec une atmosphère contenant de l'hydrogène), avec le moins de changements dans la structure du matériau.

L'utilisation du silicium comme substrat donne une bonne conductance. Mais pour de nombreuses applications pratiques, la fragilité de silicium est prohibitive. Dans ce cas, les films de diamant dopé sur des substrats métalliques sont utilisés. Un autre avantage de l'utilisation de substrats métalliques est la possibilité de produire de grandes électrodes jusqu'au mètre carré. Ceci n'est pas possible avec des substrats de silicium, car ils ne sont pas disponibles à cette taille. Cependant, de grandes électrodes de diamant à base de substrats de silicium peuvent être produites par un agencement de type mosaïque de plaquettes de silicium déposé sur un substrat métallique avec une passivation ultérieure des parties métalliques non protégées par le silicium [103].

Des films de diamant dopés peuvent être déposés directement sur silicium sans aucune couche intermédiaire [104]. Les films de diamant dopé sont déposés sur des substrats en métal auto-passivant, souvent appliqués pour améliorer l'adhérence du film de diamant sur le substrat, et pour protéger le substrat contre l'hydrogène dans le mélange gazeux de déposition [104].

D'autres matériaux de substrat pour le dépôt de diamant dopé sont des matières carbonées telles que le graphite [104, 105], le carbone vitreux [104] ou des matériaux en fibre de carbone. Les électrodes de films minces de diamants peuvent être modifiées par une multitude façons pour changer leurs propriétés.

II.B.5.5. Recuit HPHT

Un deuxième type d'électrodes de diamant qui semble devenir le plus important est une électrode avec particules de diamant. Les électrodes avec particules de diamant sont produites par l'immobilisation des particules de diamant dans un substrat [106-108]. A cet effet, des particules de diamant dopé au bore HPHT (= haute pression, haute température), ayant une taille de particules comprise entre environ 100 et 200 nm sont utilisées. Si des particules de diamant sont noyées dans un substrat métallique conducteur [106, 107], l'espace entre les particules individuelles doit être protégé par une sorte de couche non conductrice de passivation. Des matériaux inorganiques ou des composés organiques perfluorés sont nécessaires. De telles électrodes peuvent être utilisées comme les électrodes habituelles avec films minces de diamants sur des substrats conducteurs. Cependant, il est également possible d'immobiliser les particules de diamant dans des substrats non conducteurs [108].

Les différents types de matériaux d'électrode en diamant actuellement utilisés sont indiqués sur la figure II.5.

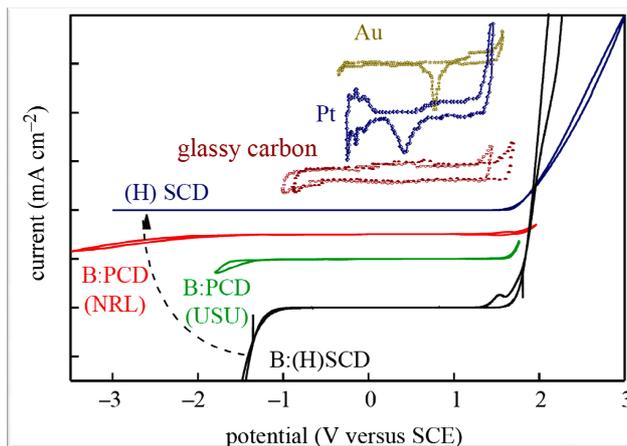


Figure II.5 : Comparaison des voltampérométries cycliques (VC) de différentes électrodes (diamants, or, platine et carbone vitreux) pour l'électrolyse de l'eau dans une solution à 0,5M H_2SO_4 . VC de différentes électrodes de diamant : deux électrodes de diamant polycristallin dopé au bore (B:PCD) et deux électrodes de diamant monocristallin dopé (B:SCD) ou non (SCD) [75].

Durant notre travail, nous avons été amenés à utiliser des techniques voltamétriques et plus particulièrement la voltammétrie cyclique et des techniques pulsées tels que : SWV et DPASV. C'est pourquoi il est important de rappeler les bases de l'électrochimie qui s'appliquent à ces techniques voltamétriques.

II.C Les techniques voltamétriques

II.C.1 Définition

L'électrochimie, fondée sur les lois de diffusion (Fick, 1855) et de l'électrolyse (Faraday, 1838), a connu et connaît encore un essor important. Les progrès de l'instrumentation électronique, l'apparition de nouveaux matériaux conducteurs et l'élaboration de nouvelles électrodes ont permis d'élargir son champ d'application. On la retrouve dans des disciplines aussi diverses que l'électrolyse, l'électrochimie industrielle, l'électro-catalyse, la corrosion. Grâce à la naissance de la polarographie (1950) [109, 110], au développement des techniques impulsives, à la diversification des techniques voltampérométriques [111] et à la possibilité de modifier des électrodes conventionnelles, elle occupe une place de choix parmi les méthodes analytiques aux titres de sa spécificité, sa sélectivité et sa sensibilité. Il faut ajouter que depuis le début des années 1990, se développent l'ultramicroélectrochimie, et la microscopie électrochimique [112]. L'électrochimie [112-114] s'intéresse aux processus et aux facteurs qui influencent le transfert de charge à travers une interface conductrice électronique (une électrode) et un conducteur ionique (la solution électrolytique). Elle permet d'obtenir des renseignements sur la solution et sur les phénomènes se produisant à l'électrode, d'atteindre des grandeurs fondamentales d'ordre thermodynamique (potentiel normal E_0 , constante d'équilibre...) ou cinétique (formations d'espèces nouvelles), de concevoir de nouveaux générateurs (piles, accumulateurs...) ou appareils de synthèse ou d'analyse. Le transfert de charge est directement lié au potentiel et plus exactement à une différence de potentiel.

II.C.2 La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique [115, 116] est l'une des techniques les plus utilisées pour l'étude des systèmes électrochimiques. La principale propriété de cette méthode est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction se produisant à l'électrode de travail [117-1121]. Elle permet aussi la détection d'intermédiaires réactionnels labiles et contribue à préciser des cinétiques de réaction [122]. Lors de l'analyse, seules les concentrations en espèces électroactives à la surface de l'électrode subissent d'importantes variations, tandis que les concentrations au sein de la solution ne sont pratiquement pas affectées [115].

La voltampérométrie cyclique est une technique impliquant un balayage triangulaire de potentiel c'est à dire un balayage aller à partir d'un potentiel à courant nul, E_i , jusqu'à une valeur finale, E_f , suivi du balayage retour au potentiel initial E_i (figure II.6). Le courant est mesuré, à l'électrode de travail, en milieu non agité, pendant le balayage en potentiel. La courbe résultant de l'enregistrement du courant en fonction du potentiel imposé est appelée voltampérogramme cyclique (figure II.7).

Le domaine de potentiel imposé est choisi pour que ce dernier devienne suffisamment négatif pour permettre la réduction de l'espèce Ox. Le courant mesuré est cathodique: sa valeur augmente. L'espèce oxydante est consommée à l'électrode et s'y épuise (la matière n'arrive plus à l'électrode par convection), la valeur de courant commence à décroître. L'espèce R_{ed} produite à l'électrode s'y accumule. Lorsque le potentiel final E_f est atteint, le balayage retour commence, la réaction de réduction continue jusqu'à ce que le potentiel imposé soit suffisamment positif pour permettre l'oxydation de R_{ed} accumulé à l'électrode. Un courant anodique apparaît, un deuxième pic se dessine.

Dans le cas d'un système réversible (transfert de charge très rapide), la réponse se présente sous la forme de deux pics. Deux courants de pic sont définis :

i_{pa} , courant de pic anodique

Et i_{pc} , courant de pic cathodique.

La relation de Randles-Sevcik [123] exprime le courant de pic i_p (eq II.1) :

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} a D^{1/2} v^{1/2} C^* \quad \text{(eq II.1)}$$

v : vitesse de balayage ($V \text{ cm}^{-1}$)

C^* : concentration de l'espèce électroactive (mmol l^{-1})

n : nombre d'électrons échangés

a : surface de l'électrode (cm^2)

D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

L'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est utile pour tester le caractère réversible d'un système redox donné.

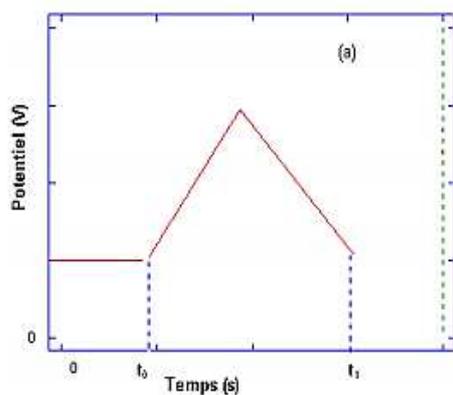


Figure II.6 : Signal potentiel- temps typique de la voltampérométrie cyclique

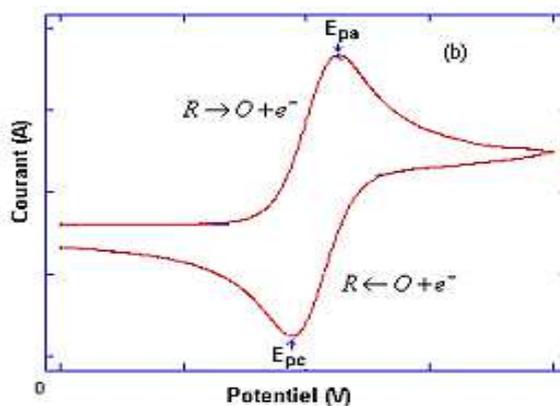


Figure II.7 : Exemple d'un voltampérogramme cyclique

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,058}{n} \text{ (Eq II.2)}$$

$$E_{pa} = E_{1/2} + \frac{0,029}{n}$$

$$E_{pc} = E_{1/2} - \frac{0,029}{n}$$

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague du couple redox considér

Lorsque la méthode appliquée à un système irréversible, l'expression donnant l'intensité du courant de pic (équation II.2) n'est plus adaptée. La vitesse du transfert électronique étant plus faible que celle du transfert de matière, on introduit le paramètre n_a , nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante (équation II.3).

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} a D^{1/2} v^{1/2} C^* \text{ (Eq II.3)}$$

Les réactions quasi réversibles correspondent à des systèmes dans lesquels le transfert de charge est lent et pour lesquels la réaction inverse doit être prise en compte. L'intensité des pics n'est plus strictement linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

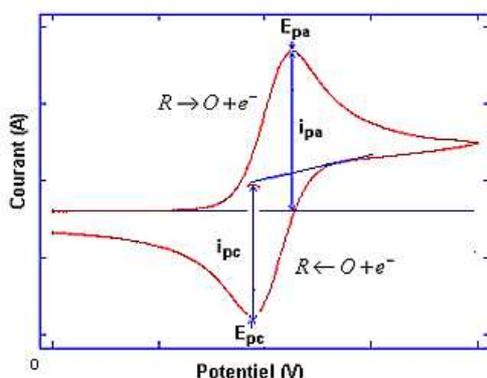


Figure II.8 : voltammogramme cyclique d'un couple redox

Cette courbe permet de connaître les potentiels d'oxydations (E_{pa}) et de réductions (E_{pc}), ainsi que les intensités des courants des pics i_{pc} et i_{pa} de l'espèce étudiée (Figure II.8). Cette technique nous permet principalement de vérifier que le comportement du système observé est de type diffusif.

- **Vitesse de transfert de charge et potentiel d'électrode**

L'échange de charges entre la solution et l'électrode s'effectue à travers la double couche électrique. La vitesse de transfert de charge dépend du potentiel de l'électrode. Pour une électrode métal/ion, il y a un transfert de cations métalliques et pour une électrode redox il y a un transfert d'électrons.

Sur une électrode redox, des électrons sont simultanément acceptés et donnés par le métal comme montré sur la Figure II.9. La longueur des flèches est proportionnelle à la quantité de

charge qui traverse la double couche électrique dans chaque direction par unité de surface et par unité de temps. Ceci fait apparaître des courants partiels d'oxydation et de réduction de signe opposé.

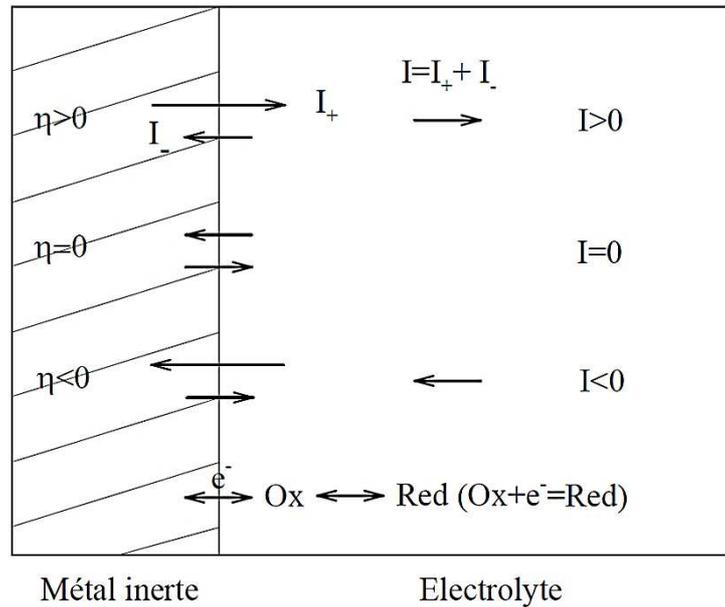


Figure II.9 : *Transfert d'électrons sur une électrode redox*

Les réactions avec échange de cations métalliques M^{n+} se passent entre l'électrode et l'électrolyte. Le dépôt métallique sur une électrode massive de même nature sera distingué de celui sur un substrat étranger. Dans les deux cas, il est supposé que l'électrode est plane, que la réaction $M^{n+} + ne^- = M$ est réversible et que la solution contient initialement M^{n+} à la concentration C_{ox}^* et un large excès d'électrolyte support. En régime stationnaire, l'expression du courant en fonction du potentiel peut être facilement établie si l'on admet que l'activité d'un dépôt métallique sur un métal de même nature est constante et égale à 1 [124].

Le calcul du coefficient de transfert de charge se fait en suivant le modèle de Butler-Volmer. La loi de vitesse est donnée par la relation de Butler-Volmer (eq II.4) :

$$j_t = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \right\}, \quad \eta = E - E_{eq} \quad (\text{eq II.4})$$

Cette équation donne une densité de courant négative pour une réaction de réduction (surtension négative) et une densité de courant positive pour une réaction d'oxydation (surtension positive) (figure II.10), le signe de la densité de courant n'a pas de sens physique et est défini par une convention internationale.

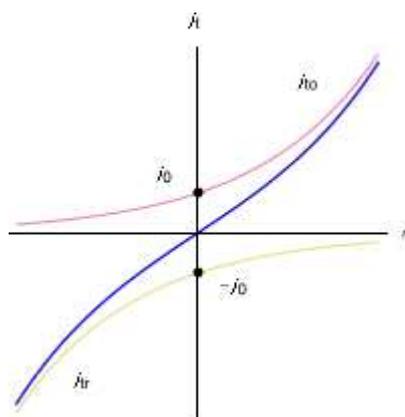


Figure II.10 : Graphe de la densité de courant de transfert de charge en fonction de la surtension d'électrode.

II.C.3 Intérêt des techniques pulsées

De manière générale, la voltampérométrie est une méthode électroanalytique dans laquelle l'information concernant l'analyte est obtenue à partir de la mesure de courant en fonction de la tension appliquée à l'électrode de travail. Cette méthode est utilisée sur le plan fondamental pour la compréhension des mécanismes des réactions d'oxydation et de réduction dans des milieux différents et l'étude des processus d'adsorption, de transfert d'électrons sur des surfaces modifiées chimiquement. Au début des années 60, on voit apparaître divers développements pour améliorer la sensibilité et la sélectivité de ces méthodes voltampérométriques. En effet, la présence d'un courant de charge non négligeable, lié à la double couche représentée par l'interface électrode-solution, limite considérablement l'application de cette technique pour l'analyse. Le courant capacitif, résultant du comportement de la double couche comme un condensateur, est très difficile à éliminer. Plusieurs solutions furent avancées grâce au progrès de l'électronique et à la mise au point de circuits de détection adéquats. Ainsi, pour différencier le courant faradique (directement lié au transfert d'électrons) et le courant capacitif (lié à la double couche représentée par l'interface électrode - solution), divers signaux ont été surimposés à la tension continue habituellement appliquée. Ces techniques appelées alternative, impulsionnelle, et impulsionnelle différentielle servirent en premier lieu au développement de la technique polarographique puis furent appliquées aux méthodes voltampérométriques. Le gain sur la limite de détection est très appréciable (d'un facteur 10^2 à 10^3).

La première méthode polarographique impulsionnelle a été développée par Barker [¹²⁵, ¹²⁶] dès 1957. Mais c'est à R. et J. Osteryoung [¹²⁷⁻¹³⁶] ainsi qu'à leurs collaborateurs que nous devons la majeure partie du développement de l'ensemble des techniques impulsionnelles.

II.C.4 Voltamétrie à impulsion différentielle

En voltamétrie à impulsion différentielle (DPV : differential pulse voltammetry), une rampe linéaire de potentiel est imposée, avec une pulsation de faible amplitude, $\Delta E = 25$ à 50 mV, imposée pendant un temps t de typiquement 50 ms tous les 150 à 200 ms (figure II.12). Le courant est mesuré juste avant l'application de chaque pulse et juste à la fin de chaque pulse durant une courte période (10 - 20 ms). Le signal enregistré est la différence entre ces

deux courants en fonction de E conduisant à une courbe différentielle ayant l'allure d'un pic. La vitesse de balayage du potentiel en DPV doit être lente, typiquement 5 – 25 mV/s.

II.C.5 Principe de la voltampérométrie à ondes carrées

Le signal d'excitation est obtenu en superposant à un « escalier » de potentiel, de hauteur ΔE_p une onde carrée symétrique d'amplitude ΔE_s en phase avec la fréquence des « marches de l'escalier » (figure II.12). Le courant est échantillonné pendant des intervalles de temps très courts à la fin de chaque impulsion là où le courant de charge est pratiquement constant. Le voltampérogramme résultant (figure II.11) correspond en fait à la différence des courants anodiques et cathodiques échantillonnés ($\Delta I = I_1 - I_2$), éliminant ainsi le courant capacitif. La hauteur de pic est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive, et le potentiel de pic correspond au potentiel de demi-vague observé en voltamétrie normale. Le pas de potentiel ΔE_p la période de pas $1/f$ et l'amplitude de l'impulsion ΔE sont trois paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est à dire le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode.

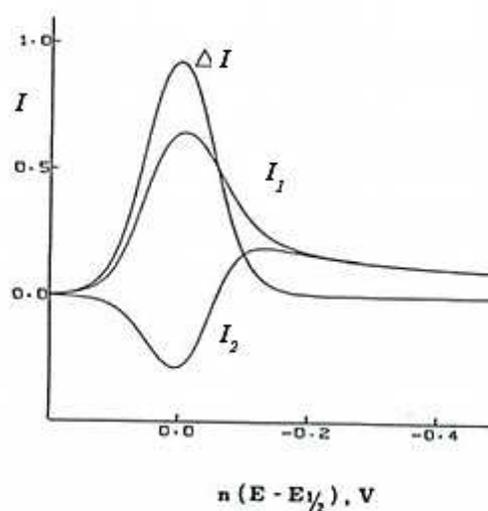


Figure II.11 : Voltampérogramme résultant d'une impulsion « ondes carrées ». I_1 , I_2 et ΔI représentent respectivement, le courant aller, le courant retour et le rapport entre les deux courants I_1 , I_2 , pour un couple Oxydant-réducteur.

II.C.6 Voltamétrie à redissolution anodique

Les techniques de voltamétrie en redissolution anodique avec balayage de potentiel linéaire (ASV : anodic stripping voltammetry) ou pulsé (DPASV : differential pulse anodic stripping voltammetry ; SWASV : square wave anodic stripping voltammetry) permettent un accroissement substantiel du courant faradique (if) tout en maintenant le courant capacitif (ic) à des valeurs comparables aux autres techniques. Ceci est obtenu par une mesure effectuée en deux étapes. Durant la première étape, un potentiel suffisamment négatif est appliqué pour permettre la réduction et la préconcentration en surface ou à l'intérieur, dans le cas des composés formant un amalgame avec une électrode de travail. Cette étape peut durer plusieurs minutes et est effectuée en solution agitée pour assurer un apport contrôlé des

composés tests à la surface de l'électrode. L'agitation est ensuite arrêtée et après un court temps d'attente (typiquement 30s), permettant l'élimination de toute convection en solution, les composés sont ré-oxydés par balayage linéaire ou pulsé du potentiel vers des valeurs plus positives (figure II.12) [137].

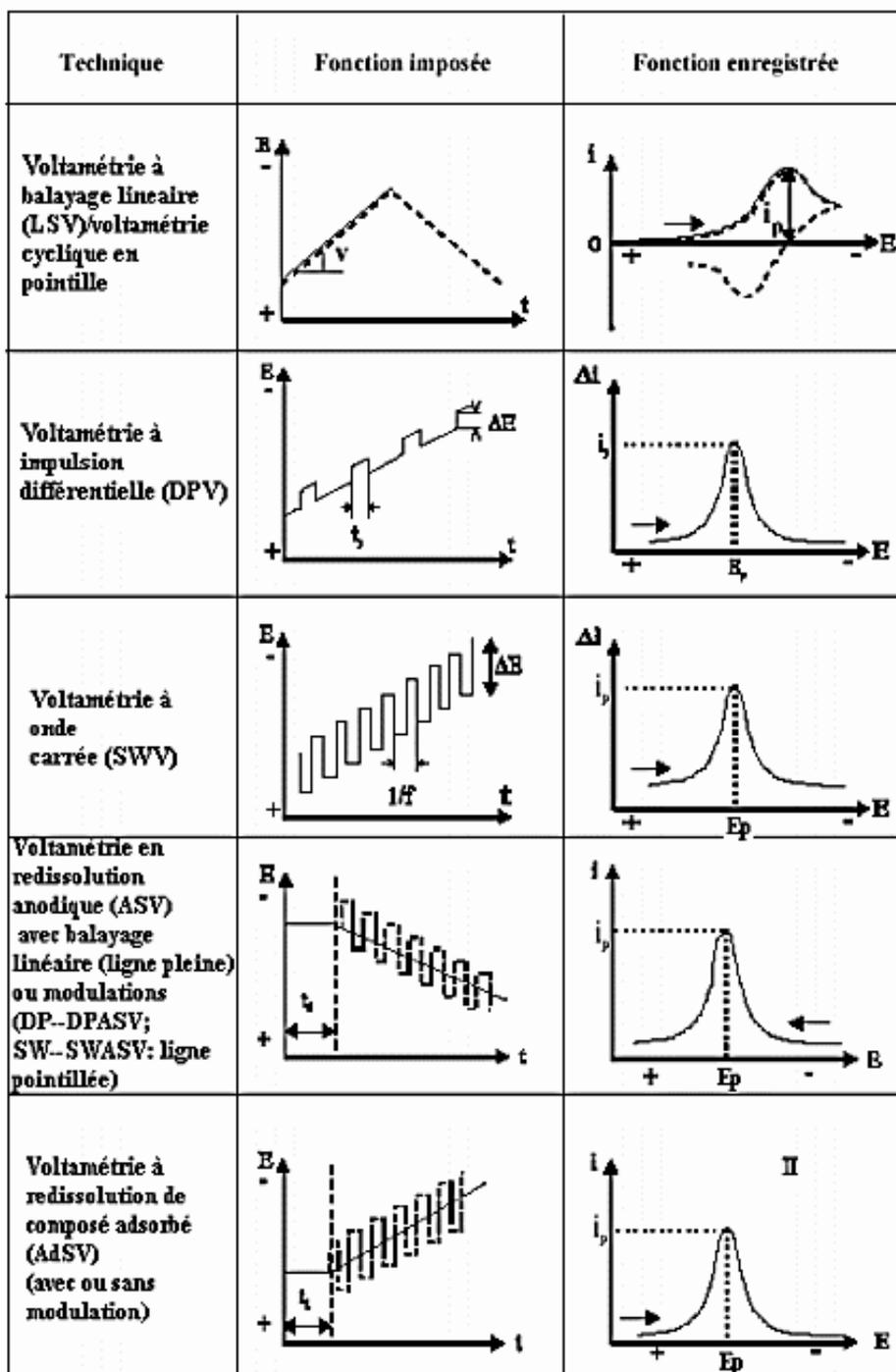


Figure II.12 : Les différentes techniques voltamétriques

II.D Les liquides ioniques

II.D.1. Définition, catégories et historique

A la question qu'est-ce qu'un liquide ionique (LI), on peut en préambule donner une définition simple et sommaire, stipulant qu'un LI est un fluide ionique issu d'un sel fondu dont la température de fusion est au-dessous ou proche de 100°C [138].

Cette définition arbitraire en dit peu sur la nature de l'électrolyte, mais a l'avantage de les distinguer des sels fondus ordinaires dont la température de fusion est bien supérieure. On notera que cette définition induit que le fluide soit entièrement ou partiellement sous forme ionique.

A partir de cette définition, on distinguera dans la littérature des sous catégories et des dénominations distinctes pour des LIs dont la composition et les propriétés physiques et chimiques sont extrêmement différentes. Dans certains cas, le même liquide ionique sera présenté avec deux dénominations distinctes. Bien qu'il soit parfois difficile de s'y retrouver, un consensus est admis sur la nature de ces électrolytes. La communauté scientifique identifie un LI comme un électrolyte constitué d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. La classification de ces LIs a une origine multiple qui est à la fois historique, physico-chimique et liée à la méthode de synthèse de ces électrolytes.

Historiquement, l'éthanol-ammonium nitrate fut le « premier » liquide ionique découvert en 1888 par Gabriel [139], lequel possède un point de fusion compris entre 52 et 55°C. Ce type de liquide ionique est d'ailleurs un liquide ionique dit protique (Protic Ionic liquids PILs). Ces LIs se distinguent par leurs méthodes de synthèse qui mettent en jeu un acide et une base de Brønsted, laquelle induit un proton sur le cation du PIL.

On parlera de LIs aprotique (Aprotic Ionic liquids AILs) pour les autres liquides ioniques, même si un proton est placé sur l'anion du liquide ionique. L'un et l'autre (PIL et AIL) peuvent être parfois apparentés à des liquides ioniques de type « acide de Brønsted » [140,141].

Cependant, le premier sel fondu liquide à température ambiante ($T_{\text{fusion}} = 12^{\circ}\text{C}$) fut l'éthyl-ammonium nitrate (EAN) décrit et synthétisé par Paul Walden [142] qui, par ailleurs, est un liquide ionique protique. Aujourd'hui, pour des raisons évidentes de température, une grande attention est portée à cette classe de liquide ionique que l'on retrouve sous la dénomination de RTILs (Room Temperature Ionic Liquids).

L'ascension de ces sels fondus basses températures fut longue, notamment du fait de l'intérêt porté sur les sels fondus hautes températures pour lesquels la formation d'eutectiques peut abaisser sensiblement la température de travail. Néanmoins, les travaux sur les batteries de l'académie de l'US Air Force en 1948 ont donné lieu à des brevets et initié de nouveaux types de LIs formulés par des eutectiques entre un chloro-aluminate (AlCl_3) et le 1-éthyl-pyridinium halogéné [143,144]. La première étude électrochimique sur les chloro-aluminates a été reportée en 1975 [145].

Liquides ioniques à température ambiante, ces eutectiques à base d'haloaluminate souffrent d'une haute sensibilité à l'humidité, nécessitant des conditions spécifiques pour éviter leur hydrolyse (anhydre,..) [146].

Ainsi, des travaux de recherche sont menés sur l'obtention d'une nouvelle génération de liquides ioniques pouvant être manipulés, stockés et stables sous condition atmosphérique.

Ces travaux conduisent à l'apparition de LIs de seconde génération composés par exemple de cations imidazolium et d'anions tétrafluoroborate [147] et hexafluorophosphate [143].

Ces liquides ioniques possèdent des anions discrets (une seule entité telle que les anions BF_4^- , PF_6^-) et se distinguent des LIs de première génération pour lesquels il est nécessaire de réaliser des eutectiques à base d'haloaluminate (mélanges). Cette période marque un tournant dans l'intérêt des liquides ioniques qui sont désormais considérés comme stables vis-à-vis de l'humidité et de l'air. Il s'ensuit de nombreux travaux pour la formulation des RTILs à partir de différents types de cations et d'anions dont la combinaison est aussi vaste que notre imagination. Il a d'ailleurs été avancé que un trillion (10^{18}) de liquides ioniques pouvaient être réalisés [149].

La Figure II.13 représente des cations aromatiques et aliphatiques rencontrés très fréquemment dans les liquides ioniques.

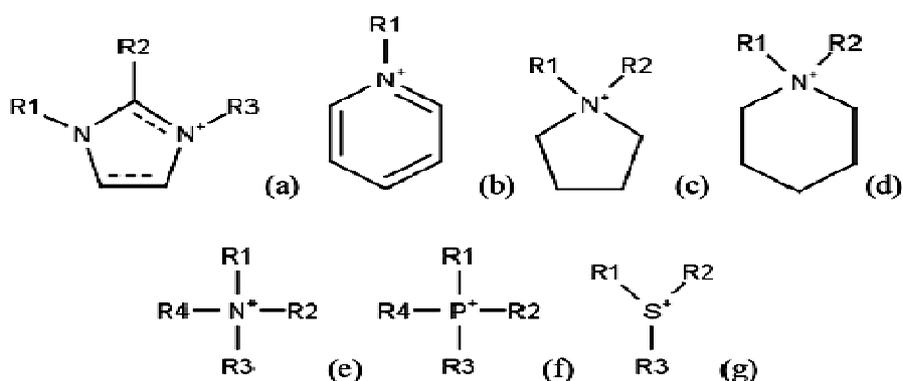


Figure II.13 : Cations fréquemment rencontrés dans les liquides ioniques avec des cations aromatiques : Imidazolium (a), Pyridinium (b), pyrrolidinium (c) et pipéridinium (d) et aliphatiques : Ammonium quaternaire (e), phosphonium (f) et sulfonium (g). Avec R1, R2, R3 et R4 des radicaux alkyles.

Ces cations sont associés le plus souvent aux anions : tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), trifluorométhanesulfonate (OTf^-), (trifluorométhylsulfonyle)imide (NTf_2^-), trifluoroacétate (ATF^-), thiocyanate (SCN^-) et dicyanamide (DCA^-).

Tandis que les liquides ioniques à base d'aluminium ont constitué un fort champ d'investigation, nombre de métaux doivent être considérés pour le dépôt électrolytique en milieu liquide ionique.

Ainsi, d'autres types d'eutectiques que l'on peut exprimer sous la formule générale $[\text{Cat}]^+ \cdot [\text{X}]^- \cdot z[\text{Y}]$, où $[\text{Cat}]^+$ est le cation du LI (généralement ammonium), $[\text{X}]^-$ l'anion

halogénure (généralement Cl⁻), [Y] un acide de Lewis ou de Brønsted qui peut être complexé par l'anion X⁻ du liquide ionique et z le nombre de molécules Y. Ces types d'eutectiques sont subdivisés en trois catégories suivant la nature de Y, telles que [150,151] :

Eutectique type 1 : Y = MCl_x avec M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga

Eutectique type 2 : Y = MCl_x.yH₂O avec M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe

Eutectique type 3 : Y = RZ avec Z = CONH₂, COOH, OH

L'ajout de l'agent complexant, Y, a pour effet de délocaliser la charge sur l'anion.

Ces eutectiques ont ainsi l'avantage d'abaisser sensiblement le point de fusion, d'être insensibles à l'eau et ne requièrent qu'un simple mélange pour leur élaboration.

Notons que dans la littérature, ces liquides ioniques sont parfois mentionnés comme des DES (Deep Eutectic Solvents) [152].

Enfin, à l'aube de l'an 2000, une nouvelle classe de liquides ioniques est apparue sous l'acronyme anglophone « TSIL » (Task-Specific Ionic Liquid) [153]. Ce groupe de LI incorpore un groupe fonctionnel dans la structure même de l'ion. Ces groupes fonctionnels sont liés de façon covalente au cation, à l'anion ou, dans certains cas, aux deux types d'ions.

Dès lors, le liquide ionique peut conjuguer le rôle de milieu réactionnel à celui de réactif ou catalyseur au sein d'un processus. Ces types de LIs ont notamment été utilisés pour l'extraction d'actinides contenus dans l'eau, ainsi que l'extraction de mercure ou de cadmium en solution aqueuse [154, 155].

En effet, que ce soit au travers des LIs de première génération (eutectique), de seconde génération (anion discret) ou de LIs fonctionnalisés (TSILs), il existe une multitude de combinaisons qui donnent lieu à des propriétés physico-chimiques propres à chaque LI.

Ces variétés doivent permettre de répondre aux spécificités des processus complexes et variés de la chimie et de l'électrochimie.

II.D.2. Propriétés du liquide ionique

II.D.2.1. Propriétés physico-chimiques

En vue d'un processus hydrométallurgique à échelle industrielle, il est impératif d'évaluer au mieux les liquides ioniques susceptibles de répondre aux nombreuses contraintes imposées par le processus. Evaluer les conditions de stabilité (thermique, chimique et électrochimique), les propriétés de transport ou le coût d'un LI est primordial. Ainsi, nous chercherons à définir les propriétés physico-chimiques suivant la nature et la structure des anions et des cations. On verra qu'il est difficile de généraliser les tendances observées à l'ensemble d'une même famille de liquides ioniques. Cette difficulté provient des interactions, dont la nature et le nombre complexifient l'interprétation. Du reste, des tendances ont été observées et permettent d'identifier des propriétés suivant les anions et les cations du liquide ionique.

II.D.2.2. Propriétés thermiques

Les propriétés de stabilité thermique sont fondamentales pour répondre aux critères environnementaux et à la rentabilité du procédé. Deux aspects seront analysés, tout d'abord les températures de fusion qui peuvent avoir un coût énergétique non négligeable puis la température de décomposition qui peut être un élément rédhibitoire pour une application industrielle.

a. Température de fusion

Les liquides ioniques LIs se différencient des sels fondus usuels par leur faible température de fusion. Les sels fondus possèdent des éléments inorganiques de petites tailles qui induisent des températures de fusion voisines de 800°C (NaCl a une température de fusion de 840°C).

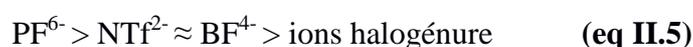
Ces hautes températures sont attribuables à de fortes interactions entre les ions. Ainsi, la basse température de fusion des liquides ioniques est intimement liée à la structure (rayons, symétrie) et la nature chimique des ions qui conditionne les forces des interactions.

Lorsque les ions ont des charges équivalentes, les interactions électrostatiques diminuent avec l'augmentation du rayon, la densité de charge de surface diminue, le rayon ionique augmente et la distance entre ions s'accroît.

b. Température de décomposition

La température de décomposition est une donnée fondamentale puisqu'elle conditionne la température maximale d'emploi d'un électrolyte. À squelette organique constant, c'est essentiellement la nature de l'anion qui détermine cette décomposition et partiellement la longueur des chaînes alkyles. Globalement, les LIs sont thermiquement stables et se décomposent à températures élevées (entre 200 et 400°C) dans l'air ou dans une atmosphère inerte [156]. Pour des températures supérieures à 400°C, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée (par analyse calorimétrique différentielle).

Ainsi, la nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. Il apparaît que la température de décomposition diminue suivant l'ordre ci-dessous [157]: (eq II.5)



Enfin, soulignons que la présence des impuretés peut influencer considérablement sur la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

c. Densité

La grande majorité des liquides ioniques possèdent une densité plus importante que l'eau et comprise entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Il a été montré que la densité diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour un cation de type imidazolium [158] ainsi que pour les sels de type ammonium ou sulfonium. Généralement, la densité diminue dans l'ordre suivant [159]:

pyridinium > imidazolium > ammonium > piperidinium

La densité est également affectée par l'anion et devient plus grande par l'introduction d'éléments lourds tels que les chaînes fluoroalkyles [159].

d. Viscosité

Les viscosités des liquides ioniques se situent entre 10 cP pour les faibles viscosités et 500 cP pour les hautes viscosités ce qui correspond à des valeurs 10 à 100 fois supérieures à celles de l'eau ou des solvants organiques [159]. A titre de comparaison, la viscosité de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol (à température ambiante) sont respectivement de 0,89 cP, 16,1 cP et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s). Ainsi, il est bien établi que les valeurs sont d'un ou de deux ordres supérieures aux solvants moléculaires. Toutefois, il est difficile de dégager des tendances ou d'établir des classes précises de liquides ioniques. La première raison provient des disparités de valeurs de viscosités observées pour les différents groupes de recherche.

Ces différences s'expliquent par des variations de teneur en eau ou d'autres impuretés, de la méthode de synthèse ou des méthodes de mesures des propriétés des liquides ioniques. La seconde raison est en lien direct avec la complexité de ce type d'électrolyte dont la structure et la nature des ions influencent fortement leurs interactions mutuelles.

Les travaux de Seddon et al. [160] sur les alkyl-imidazolium ont montré l'omniprésence d'impuretés dans les liquides ioniques. Ces impuretés ont un impact drastique sur la viscosité causé par une faible quantité de chlorure, d'eau ou d'autres co-solvants tels que le toluène ou l'acétonitrile. Dans cette étude, les LIs ont été préparés et purifiés par diverses techniques. Ensuite, la quantité d'impuretés et les propriétés physiques ont été évaluées. Il a été observé que, suite à la synthèse des liquides ioniques, la concentration résiduelle en chlorures se situait entre 1,5 et 6%_{wt} provoquant une augmentation de viscosité comprise entre 30 et 600%. Ce travail a également mis en évidence la forte tendance des liquides ioniques à capter l'eau contenue dans l'air, que ce soit pour les LIs hydrophiles ou « dits » hydrophobes (jusqu'à 14 %_{wt}). Pour une quantité d'eau de 2%_{wt} (20 %_{mol}) la viscosité chute de près de 50% pour [BMIM][BF₄]. Ces mesures mettent l'accent sur la nécessité de considérer les données de la littérature avec beaucoup de précautions. Bien qu'il soit difficile de déterminer avec précision la viscosité d'un liquide ionique, certaines tendances ont pu être dégagées. Pour le cation dialkyl-imidazolium, il a été observé que la viscosité diminuait avec les anions [156, 158, 161] (équation II.6) :



Soulignons qu'il existe peu de travaux sur les liquides ioniques dont le point de fusion dépasse la température ambiante. D'autre part, la viscosité se trouve également fortement affectée par la nature du cation et les longueurs des chaînes alkyles.

e. Conductivité ionique

La conductivité d'un électrolyte est une mesure du nombre de porteurs de charges (disponibles) et de leurs mobilités. Les liquides ioniques possèdent une forte concentration en ions ce qui suggère une haute conductivité. En réalité, ils sont significativement moins conducteurs que les électrolytes aqueux concentrés. La haute viscosité des LIs a un impact

majeur sur la conductivité (inversement proportionnel). Bien qu'il existe une corrélation forte, la viscosité seule ne peut pas expliquer l'ensemble des disparités des valeurs de conductivité. Dans la famille des dialkyl-imidazolium, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne simultanément l'augmentation de la viscosité et la diminution de la conductivité.

En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité s'avère extrêmement délicate.

f. Solubilité et solvation

La solubilisation nécessite de vaincre les interactions qui lient un composé pour permettre sa dissolution et sa dispersion dans la solution (sous forme de molécules ou d'ions).

De même que la température et la pression, la polarité du soluté et du solvant ont un rôle essentiel pour permettre la dissolution d'une substance. Pour que la dissolution ait lieu, il faut que les molécules du solvant aient suffisamment d'affinité avec celles du soluté.

En règle générale, un composé polaire sera très bien solvaté dans un solvant polaire tandis qu'un composé apolaire sera mieux solvaté dans un solvant apolaire. La polarité et la nature des forces mises en jeu détermineront la solubilité d'un composé. Compte-tenu de la diversité des liquides ioniques et du grand nombre de forces, on peut s'attendre à ce que les propriétés de solubilité et de miscibilité varient suivant la structure et la nature du liquide ionique.

II.D.2.3. Propriétés électrochimiques

La fenêtre de potentiels dans laquelle le solvant est électrochimiquement inerte est l'une des propriétés les plus importantes dans une application faisant appel à l'électrochimie (telle que l'électrodéposition de métaux). Les liquides ioniques présentent l'avantage d'avoir un large domaine de stabilité, généralement compris entre 3 et 6 V. Bien que la mesure soit aisée, les conditions expérimentales induisent une dispersion des valeurs issues de la littérature.

À ce jour, la fenêtre de potentiel électrochimique est évaluée par voltampérométrie cyclique (CV) ou voltampérométrie à balayage linéaire (LSV). Les limites de potentiel anodique et cathodique sont définies lorsque la densité de courant atteint une valeur seuil, arbitrairement définie à $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} .

II.D.3. Applications

Les liquides ioniques ne constituent pas une simple curiosité universitaire, ils représentent une véritable possibilité de développement industriel pour bon nombre d'applications (Figure II.14). Au-delà des perspectives qu'ils offrent pour la synthèse, l'électrochimie ou certaines technologies énergétiques telles que les batteries, les piles à combustibles (type PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell), les supercondensateurs, ils ont d'ores et déjà montré une faisabilité industrielle dans certains secteurs. En effet, certains processus ont vu le jour sous forme de pilote, d'autres ont été commercialisés [156]. Bien qu'il reste considérablement de travail pour mieux comprendre ces nouveaux électrolytes, on peut légitimement penser que les liquides ioniques ont un avenir prometteur

dans bien des domaines. Il ne fait nul doute que les liquides ioniques constituent une voie prometteuse à la substitution de produits nocifs pour l'environnement (solvants organiques, solutions aqueuses) tels que l'utilisation de cyanure pour la récupération des métaux précieux.

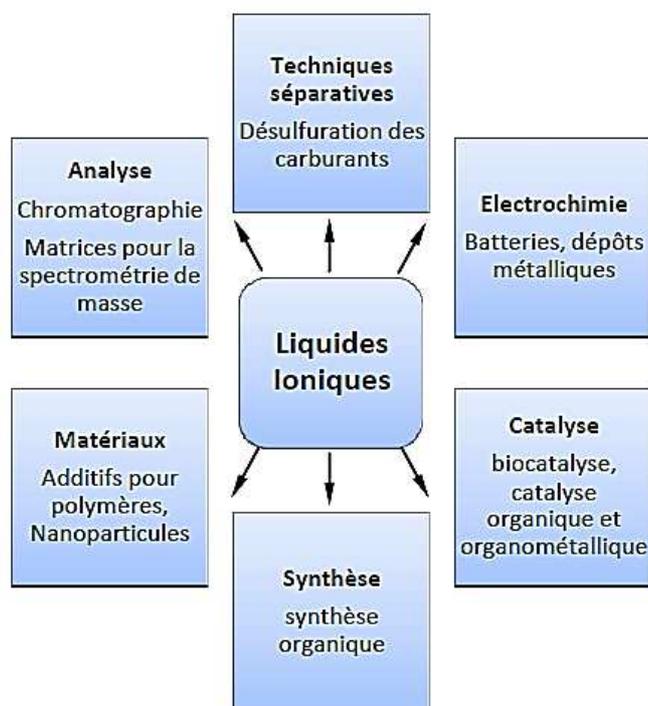
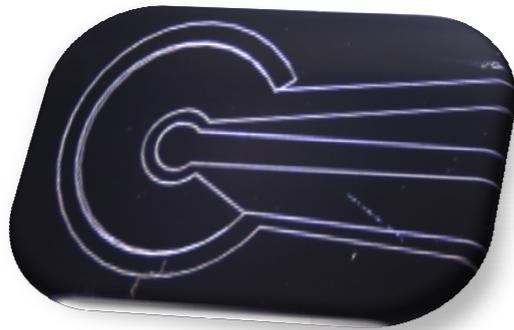


Figure II.14 : Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie

NB : Le liquide ionique utilisé dans cette thèse est le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide, [Bmpyr]-NTF₂.

II.E Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes consacrés à détailler les techniques expérimentales, entre autre, nous avons présenté un rappel bibliographique sur les électrodes de diamant en précisant ses propriétés, sa préparation, dopage (donneurs et récepteurs) et toutes les techniques possibles pour doper ce matériaux très intéressant qui a fait l'intérêt de toute cette thèse. Nous avons aussi présenté un rappel sur les techniques électrochimiques utilisées, et nous avons finis par donner une synthèse générale sur les liquides ioniques, leurs domaines d'applications et surtout leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques.



CHAPITRE III

ÉLABORATION DE NOUVELLES MICROCELLULES BDD MICRO-USINÉES PAR LASER FEMTOSECONDE

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet INTEGREAU (0794C0100-101)

III.A Elaboration de nouvelles microcellules BDD micro-usinées pour la détermination des métaux lourds

III.A.1. Introduction

L'objectif de mes travaux est de développer un micro-capteur capable de détecter les éléments traces métalliques (ETM) aussi nommés métaux lourds, présents dans les eaux ainsi d'étudier l'impact sur l'environnement causé par ces métaux. Les éléments traces sont ainsi nommés parce qu'ils se trouvent en concentrations $< 1\text{g/kg}$ ($< 0,1\%$) dans la croûte terrestre. De nos jours, la pollution par ces ETM tels que le plomb et le cadmium constitue l'un des plus graves problèmes environnementaux et sanitaires.

La surveillance des ressources en eau et des milieux naturels est un enjeu environnemental majeur pour les années à venir impliquant de très nombreux acteurs (collectivités territoriales, agences de bassin, organismes de contrôle, gestionnaires de stations de traitement, citoyens). En particulier la directive cadre sur l'eau DCE 2000/60/EC [162] applicable en France et en Europe, impose la connaissance et le suivi d'un nombre important de substances dites prioritaires avec pour objectif un retour au bon état des masses d'eau pour 2015. La DCE retient quatre métaux prioritaires : Cadmium, Plomb, Mercure, Nickel [162].

L'eau de rejets industriels et les eaux de rivières contiennent des ETM, le plus souvent sous formes chimiques très stables dites complexées, d'où la difficulté d'établir un traitement physico-chimique adapté et économique. De plus, la surveillance des teneurs en plomb dissous dans l'adduction en eau potable est essentielle pour la santé et la sécurité humaines. Le grand avantage des microcapteurs est de mesurer les métaux uniquement sous leur forme ionique. Les problèmes à résoudre sont la robustesse, la sélectivité et les limites de détection.

La détection et l'élimination des ETM sont donc des enjeux majeurs pour le contrôle de la pollution environnementale, la protection des ressources en eau et de la santé de la population. Les méthodes ISO normalisées actuelles pour la détermination des ETM dans l'eau potable sont des techniques spectrométriques, notamment l'absorption atomique en four graphite (GF-AAS), torche à plasma couplé à la spectrométrie de masse (ICP-MS) et l'analyse par activation neutronique (NAA). Ces méthodes sont exclusivement élémentaires. Elles ne mesurent que la concentration totale d'ETM contenue dans l'échantillon.

Or, une des tendances lourdes de la chimie environnementale actuelle est d'évoluer vers la portabilité et le suivi en continu d'un nombre croissant d'analytes nécessaires à la caractérisation et au suivi fonctionnel des milieux aquatiques. Ce but peut être atteint soit par une miniaturisation des appareils de quantification de laboratoire, visant à atteindre des micro-systèmes, c'est le concept de "lab on chip". Cette première approche est hors du périmètre de ce travail. La seconde approche consiste à développer des micro-capteurs chimiques. Mes travaux portent précisément sur ce dernier type de système de mesure en continu.

L'électrode de diamant dopé au bore (BDD) est considérée comme un excellent matériau pour de nombreuses applications en raison de ses propriétés physiques et chimiques

particulières telles que sa haute résistivité électrique, sa forte conductivité thermique [163], sa grande résistance à la corrosion [164], son faible coefficient de friction, son inertie chimique, son extrême dureté ou encore sa transparence optique. Cependant, le diamant est un isolant à large bande interdite (5,5 eV) et était donc inutilisable en tant que matériau d'électrode en électrochimie jusqu'à ce que l'on découvre l'existence d'une conduction de type « p » liée à un dopage au bore [165].

Certaines propriétés électrochimiques macroscopiques de ce matériau sont bien connues, mais il reste cependant à comprendre de nombreux aspects concernant les relations entre structure et propriétés. En effet, les propriétés électrochimiques du diamant dopé bore peuvent être influencées par de nombreux facteurs, tels que le taux de dopage, la morphologie, les impuretés (carbone graphitique), l'orientation cristallographique, et surtout les terminaisons de surface. Le degré d'influence de ces facteurs sur la réponse électrochimique dépend fortement du mécanisme de la réaction à l'électrode pour un couple redox donné.

Ainsi, des électrodes en diamant dopé au bore (BDD) sont largement étudiées pour des applications environnementales et électroanalytiques, en raison de leurs propriétés analytiques, mais surtout son faible courant de fond et une large fenêtre de potentiel dans une solution aqueuse (~ -1,35 à 2,3 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène) [166], tenue à la corrosion dans des milieux agressifs et à la résistance à biofouling [167]. Malheureusement, des films de BDD doivent être préparés à des températures élevées d'environ 800 °C ou au-dessus, en utilisant la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) à assistance micro-ondes.

Le diamant dopé au bore utilisé dans cette étude a été élaboré par la société Neocoat (La Chaux-de-Fonds, Suisse). Le substrat de 4" de diamètre est du silicium nanocristallin isolé par un film SiO_2 et un film de Si_3N_4 . Un film de diamant polycristallin d'une épaisseur de 300 nm, dopé au bore d'une concentration variant entre 7000 à 8000 ppm, est déposé par la technique de MPCVD (figure III.1). L'épaisseur totale est de 0,5 mm.

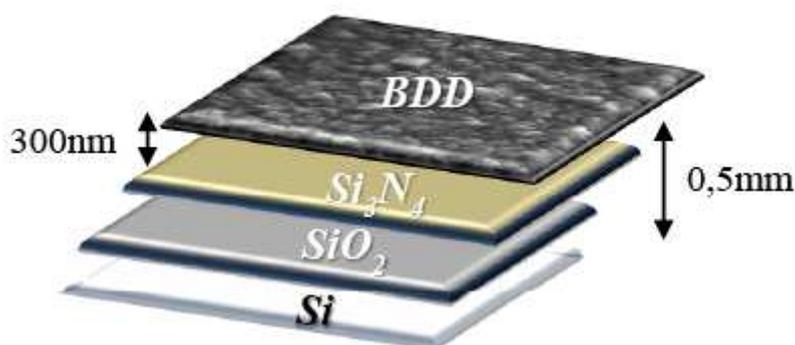


Figure III.1 : Structure du substrat utilisé : film de BDD déposé sur du silicium isolé.

III.A.2. Les caractéristiques des électrodes BDD

Les films de diamant dopé au bore possèdent des propriétés électrochimiques remarquables qui les distinguent nettement des autres électrodes de carbone hybridé sp^2 , telles que le carbone vitreux, le graphite pyrolytique ou encore les pâtes de carbone. Parmi celles-ci, nous pouvons citer :

- Une large fenêtre de potentiel électrochimique en milieu aqueux et non-aqueux [¹⁶⁸]. La largeur de cette fenêtre diminue avec la qualité du film et l'incorporation d'impuretés de carbone non-diamant de type sp^2 . Dans le cas d'un film de faible qualité, la fenêtre d'électro-inactivité est comparable à celle obtenue sur carbone vitreux ou graphite pyrolytique hautement orienté [¹⁶⁹].
- Une très faible capacité de double-couche, et un faible et stable courant résiduel, ce qui conduit à un bon rapport signal sur bruit. L'épaisseur de la double-couche est inférieure de plus d'un ordre de grandeur à celle du carbone vitreux [¹⁷⁰].
- Une stabilité de la réponse à long terme, et une forte tendance à résister à la désactivation.
- Une transparence optique dans les régions de l'UV/visible et de l'IR du spectre électromagnétique, propriété particulièrement intéressante pour des mesures spectroélectrochimiques. Cette propriété est dégradée lorsque la concentration en bore augmente.
- Une biocompatibilité, particulièrement intéressante pour notre étude.
- Une absence de sites d'adsorption à la surface du diamant dopé bore ([^{164, 171, 172}]). Swain, [¹⁶⁴], a montré que les molécules polaires s'adsorbent très peu sur des surfaces de diamant non prétraitées, contrairement au carbone vitreux ou au graphite pyrolytique hautement orienté [¹⁷³].

III.A.3. Matériels et méthodes

III.A.3.1 Micro-fabrication de la microcellule BDD

Ainsi, dans le but de développer une technique simple, peu coûteuse et transportable sur le terrain de dosage des ETM, ces électrodes en diamant dopé au bore (BDD) sont largement étudiées pour l'environnement et des applications électro-analytiques, en raison de leurs multiples avantages. Ces travaux ont porté sur la réalisation de micro-cellules électrochimiques constitués d'un film de 300 nm d'épaisseur en diamant micro-cristallin dopé au bore à 7000-8000 ppm (BDD et déposé sur une couche de silicium, isolée par deux couches, une d'oxyde de silicium et l'autre de nitrure de silicium ($Si/SiO_2/Si_3N_4$) de 0,5 mm d'épaisseur (figure III.1), produit par la société NEOCOAT (Suisse).

Ces microcellules sont en général fabriquées par les techniques de photolithographie qui permettent de micro-structurer le ou les matériaux déposés en couche mince grâce à des résines photosensibles et à des attaques chimiques sélectives (technique de lift-off). Les techniques de photolithographie permettent d'atteindre une excellente résolution, de l'ordre du micron, il est bien établi mais a le défaut de nécessiter plusieurs étapes, dans un

environnement de salle blanche. Chacune de ces étapes introduit un risque d'erreur. Ceux-ci incluent : une exposition non optimale, des temps d'attaques chimiques non optimaux pour le développement de la résine ou l'attaque des matériaux. De plus certains matériaux, en particulier les matériaux carbonés ne sont pas attaquables chimiquement. Ces étapes sont consommatrices de temps, elles nécessitent de plus la préparation des réactifs chimiques et leur évacuation. Chaque nouveau désigne demande la fabrication d'un jeu de masques, ce qui alourdit le procédé.

III.A.3.2 Les avantages de cette technique

Le procédé de fabrication présenté consiste, à partir d'un film mince d'un matériau carboné déposé sur un support isolant (silicium isolé, céramique ou polymère), de micro-usiner les microcellules électrochimiques par usinage laser femto-seconde.

Les microélectrodes constituant la microcellule ont des tailles de quelques centaines de microns, ce qui est tout à fait faisable par l'usinage laser, des résolutions inférieures au micron ayant été obtenues. Cet usinage direct présente un avantage significatif par rapport à la photolithographie, puisque une seule étape est nécessaire pour fabriquer l'ensemble des microcellules électrochimiques, le processus étant rapide et sans réactif chimique. Une autre caractéristique de l'usinage direct est que le trajet du faisceau laser par rapport à la pièce est contrôlé par ordinateur. Ceci permet d'obtenir rapidement et précisément des structures répétibles et si des changements sont nécessaires, ceux-ci peuvent être rapidement effectués au niveau du programme de contrôle du laser.

Le micro-usinage laser a été réalisé par la société *MANUTECH SISE* en utilisant la station de micro-usinage laser comprenant (voir figure III.2) :

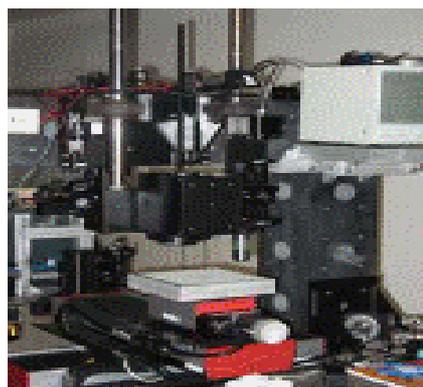


Figure III.2 : *Station de micro-usinage laser (Société MANUTECH SISE)*

La photo de la station de micro-usinage laser (Société *MANUTECH SISE*) comprend :

- Un laser femto seconde (5 kHz, 2,5W, 800 nm, 150 fs)
- Une tête scanner.
- Un ensemble de platines de déplacement X, Y, Z

- Paramètres utilisés lors de l'usinage :
 - Puissance 150 mW
 - Lentille scanner 80 mm
 - Vitesse 10-20 mm/s.

La Figure III.3 montre la conception des microcellules réparties sur le wafer 4",

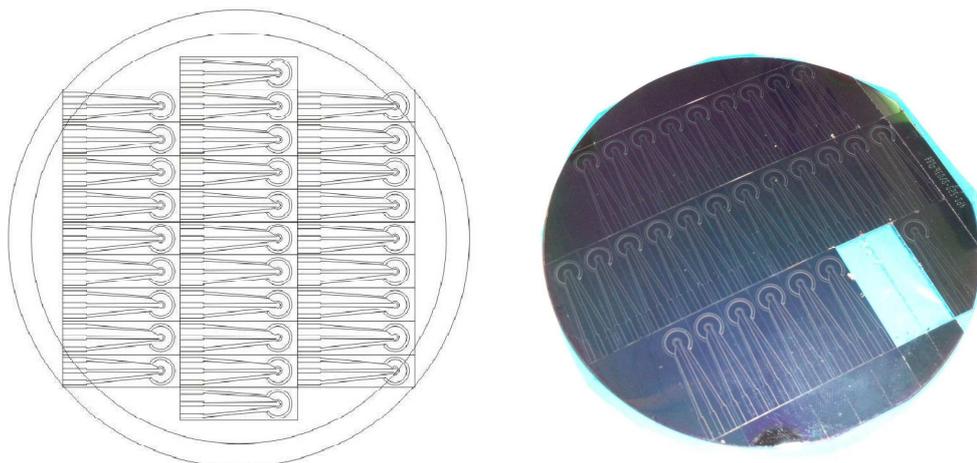


Figure III.3 : *Design des micro-cellules électrochimiques réparties sur un wafer de silicium isolé.*

La figure III.4, montre la structure d'une microcellule BDD, regroupant une électrode de travail, une contre électrode, et une pseudo-référence. [174].

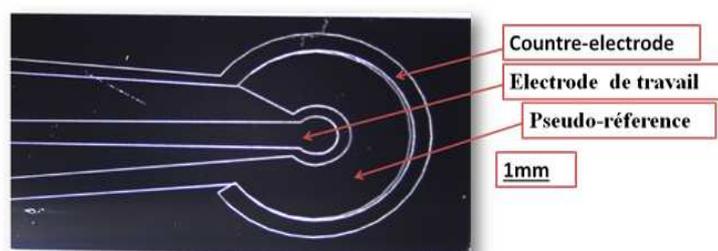


Figure III.4 : *Les trois électrodes de la micro-cellule électrochimique découpées dans le film de BDD par laser femto-seconde.*

III.A.3.3 Méthode de mesure électrochimique

La méthode électrochimique DPASV et la voltamétrie cyclique sont menées par un potentiostat « PalmSens » (Eindhoven, Pays-Bas) (figure III.5), piloté par un ordinateur chargé d'un logiciel spécifique. La cellule électrochimique est une cellule de 5 μ l, fourni par Technologies BVT (Brno, République Tchèque) (figure III.6). Un joint torique d'étanchéité limite le volume de mesure et de deux raccords téflon permettent l'entrée et la sortie de l'échantillon dans la cellule. Au lieu de l'électrode au calomel saturé conventionnel (SCE), le

dispositif utilise est une pseudo-référence en BDD (figure III.4). Le micro-capteur est inséré face vers le bas dans le compartiment cellulaire. Le couvercle est refermé et serré par la vis, et les contacts électriques sont obtenus par pression sur la face avant du micro-capteur BDD.

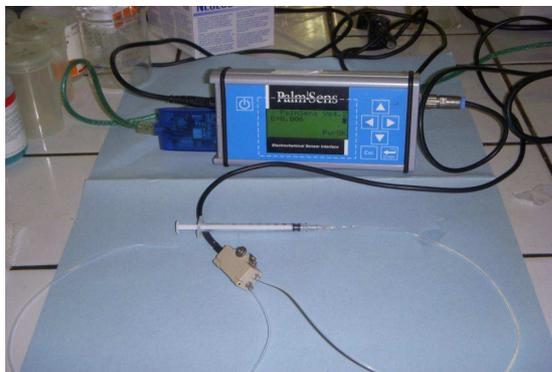


Figure III.5 : potentiostat PalmSens

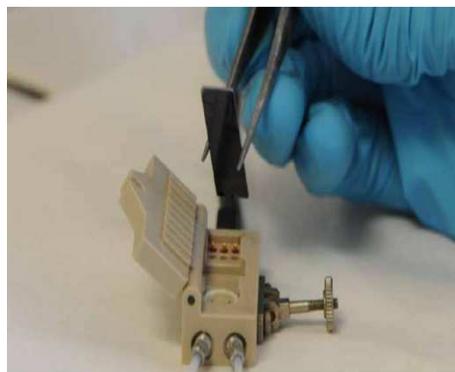


Figure III.6 : Cellule à flux électrochimique des microcellules BDD

III.A.3.4 Préparation de la microcellule BDD et conditions de mesures

Avant les expériences et après chaque concentration d'étalonnage, les microcellules BDD ont été nettoyées dans un mélange de piranha (H_2SO_4 (95-97 %) / HNO_3 (68%) [V/V = 3:1]) à 200-215 °C pendant 1,5 h, puis on a chauffé à 80 °C pendant 15 min dans un mélange de H_2O_2 (30%) / ammoniacque (25%) [V/V=1:1] et finalement on a rincé à l'eau distillée, puis rincé à l'éthanol et enfin séché sous flux d'azote. Le mélange du Piranha est très dangereux, étant à la fois fortement acide et un oxydant puissant, il est extrêmement énergétique et explosif s'il n'est pas manipulé avec une extrême prudence. Ce mélange est préparé au préalable, en mettant de l'acide sulfurique en premier, suivi par le peroxyde d'hydrogène.

La solution doit être mélangée sous une hotte, en portant des gants et des lunettes de protection, car il faut le manipuler avec soin.

Quotidiennement, les microcellules BDD ont été nettoyées et activées dans une solution piranha, pendant 5 min, puis rincées à l'eau distillée, séchées sous flux d'azote, et ensuite activées par voltamétrie cyclique dans HNO_3 , 0,1 M. Enfin, la DPASV 'Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry', a été utilisée pour toutes les détections. Les paramètres instrumentaux et les conditions de mesure standard ont été réalisées dans un tampon de citrate potassium 0,1 M /HCl à pH 2 ; le potentiel de dépôt et le temps de dépôt sont fixés respectivement à -1,7 V et 20 s ; les potentiels initiaux et finaux sont à -1,7 et 0,5 V ; l'amplitude et le temps d'impulsion sont respectivement 50 mV et 0,01 s ; et la vitesse de balayage de 0,05 V/s.

Des études préliminaires ont montré qu'un temps court de dépôt a tendance à réduire les interactions possibles entre les métaux au cours de la phase d'accumulation. Mannivannan et al., [175] a montré que les potentiels et les intensités des pics sont modifiées lorsque des métaux sont mélangés. En effet, dans notre cas, les voltamogrammes obtenus à partir du

mélange des quatre métaux montrent que les potentiels des pics sont décalés, par rapport aux métaux purs de 2,1 %, 1,4 %, 1,9 %, respectivement pour le cadmium, le plomb et le nickel, à l'exception de mercure dont le potentiel est déplacé de près de 50% .

Les courbes d'étalonnage ont été obtenues par dilution d'une solution mère de quatre métaux (Cd, Hg, Pb et Ni) dans un tampon couvrant la gamme de linéarité attendue. Selon la norme ISO 15839 [176], la limite de détection (LD) a été déterminée à partir de la valeur moyenne du blanc, plus de 3 fois l'écart –type sur le signal voltamétrique (courant de crête). La limite de linéarité a été déterminée par des additions standards de concentrations adéquates dans une solution de blanc. Les courbes d'étalonnage obtenues ont été validées en fonction du modèle linéaire selon le procédé de la norme française AFNOR XPT 90-210 [177].

III.A.4. Caractérisation de la microcellule BDD

La fenêtre du potentiel de travail est une propriété importante pour électrode car elle définit les ions métalliques qui peuvent être détectés. Pour des électrodes en carbone, la limite anodique dans la plupart des milieux aqueux est déterminée par le potentiel où il y aura un dégagement d'oxygène et la limite cathodique est déterminée par le potentiel du dégagement d'hydrogène. Pour cela nous avons caractérisé nos électrodes par méthodes microscopiques (MEB) et électrochimiques (CV).

III.A.4.1 Caractérisation morphologique des Microcellules BDD

L'image MEB de la surface de BDD (figure III.7) montre la structure microcristalline. La taille moyenne des cristaux est de l'ordre de 100 nm. Certains gros cristaux apparaissent.

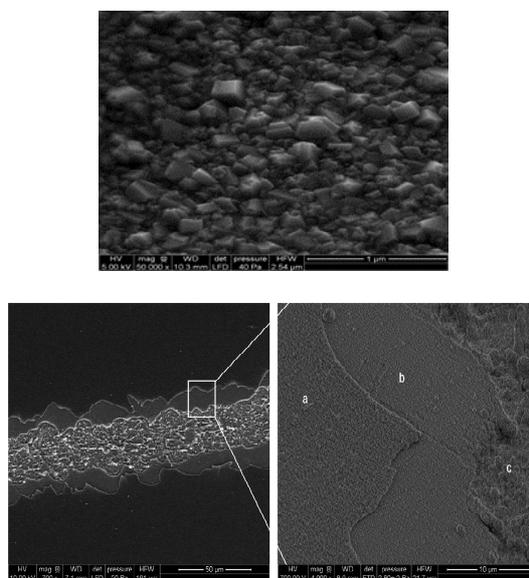


Figure III.7 : Sur la gauche, découpage laser femto-seconde micro-usiné, et sur la droite, a: structure microcristalline du BDD et b: des couches de nitrure de silicium et c: substrat de silicium

III.A.4.2 Caractérisation électrochimique des Microcellules BDD

Les microcellules BDD présentent une fenêtre de potentiel de travail de -1,5 V à +1,5 V par rapport à une pseudo-référence en milieu HNO_3 0.1 M, (figure III.8).

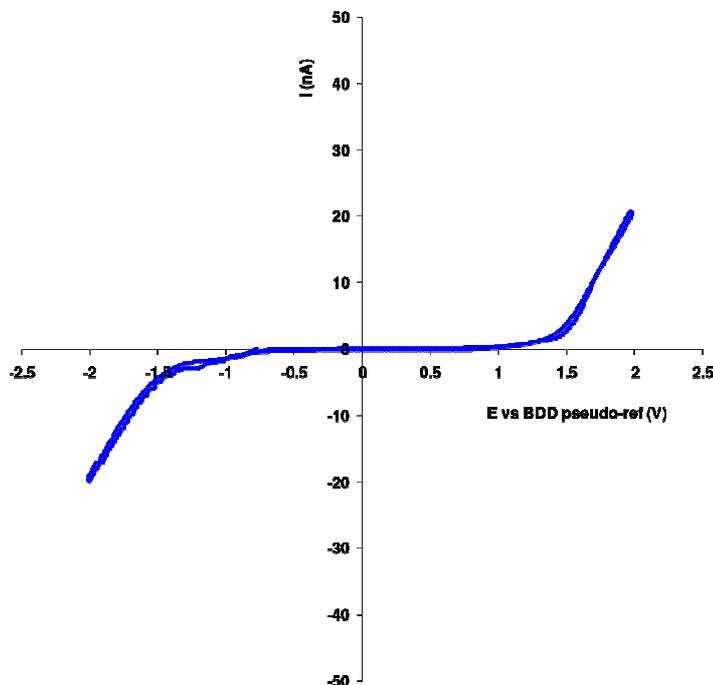


Figure III.8 : Voltamétrie cycliques avec HNO_3 0,1 M

En présence d'un couple redox ferri/ferrocyanure, le transfert électronique est présenté sur la figure III.9. Bien que l'écart des pics cathodiques et anodiques soit élevé, ceux-ci sont pratiquement égaux, ce qui montre la semi-réversibilité du système redox.

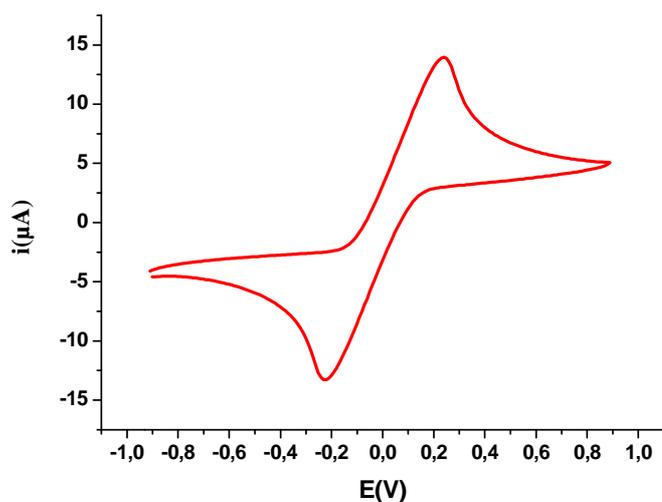


Figure III.9 : Voltamétrie cyclique de 10 mM ferro / ferricyanure dans la solution tampon (PBS 10 mM, pH 7,4) avec une vitesse de balayage 0,1 V/s.

III.A.5. Résultats et discussions

III.A.5.1 Optimisation des conditions de détection : Effet du pH

Les conditions de mesure des quatre métaux ont été optimisées en faisant varier le pH du tampon citrate 0,1 M avec une solution de HCl à 0,1 M. Le comportement des quatre métaux en fonction du pH est illustré sur la figure III.10. Ces résultats indiquent clairement que le type de tampon utilisé a un effet sur la sensibilité de détection. Par conséquent, le tampon citrate 0,1 M (pH 2) a été déterminé comme étant la solution tampon optimale.

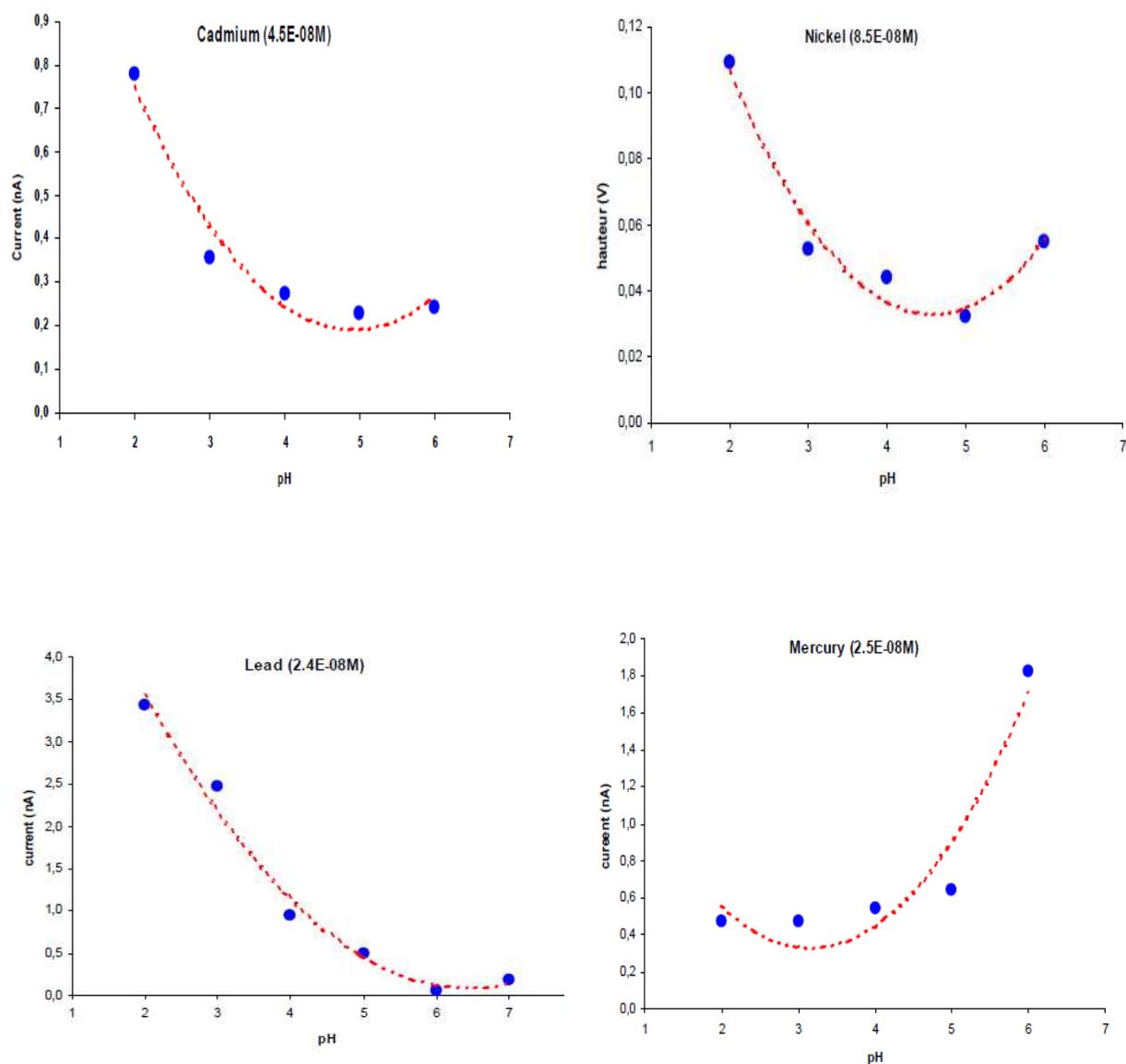


Figure III.10 : Effet du pH sur la detection des métaux : pour le cadmium (45nm), le nickel (85 nM), plomb (24 nM) et le mercure (25 nM).

III.A.5.2 Optimisation des conditions de détection : courbes de calibration

Pour établir les courbes d'étalonnage des quatre métaux, obtenus avec les microcellules BDD, à pH 2 nous avons détecté les métaux séparément. Les voltamogrammes sont présentés sur la figure III.11.

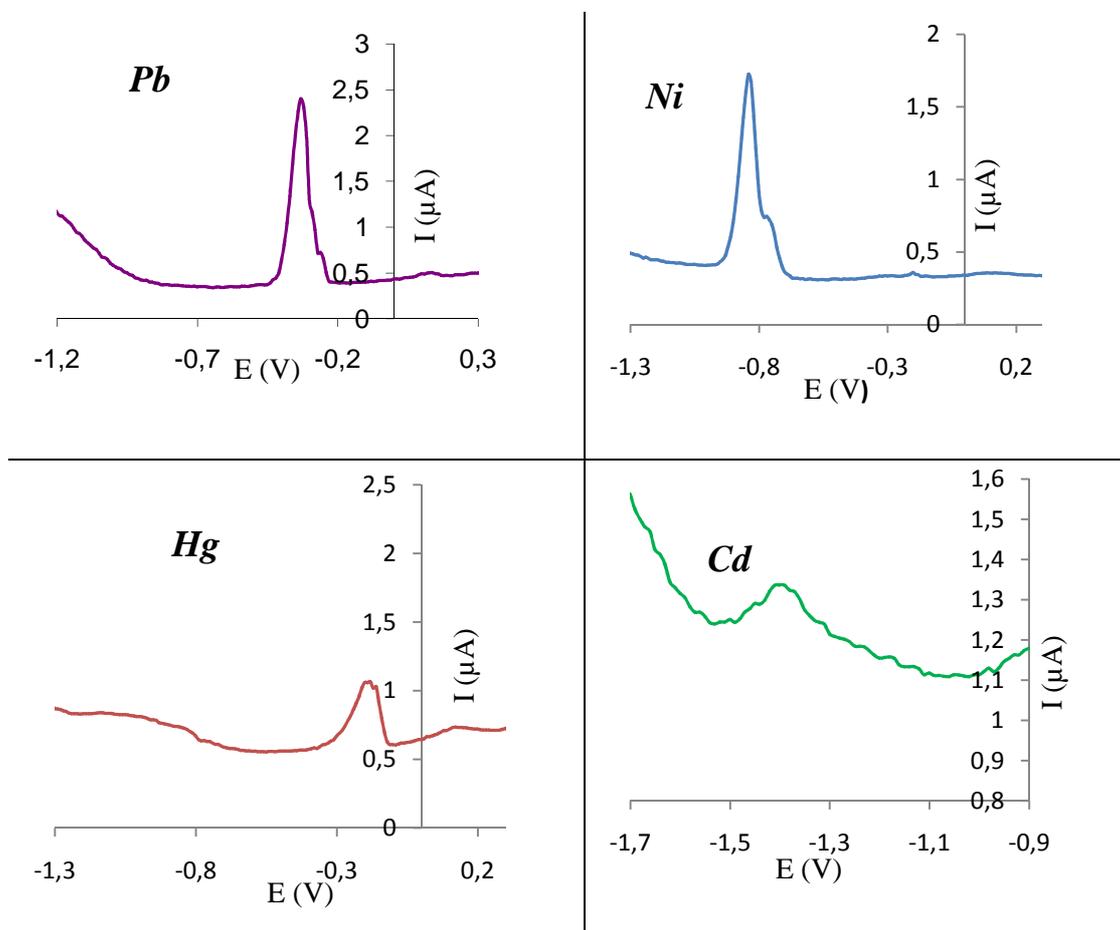


Figure III.11 : DPASV des métaux lourds.

Les courbes d'étalonnages sont présentées sur la figure III.12. La linéarité a été validée pour les quatre métaux, les limites de détection obtenue pour ces quatre métaux sont, respectivement, $\text{Cd} = 0,37 \text{ nM}$; $\text{Ni} = 6,8 \text{ nM}$; $\text{Pb} = 5,5 \text{ nM}$, et $\text{Hg} = 2,3 \text{ nM}$. La sensibilité est un paramètre important pour les limites de détection basses, typiquement, une sensibilité plus élevée se traduira par une limite de détection inférieure. Les sensibilités calculées à partir des courbes d'étalonnage sont respectivement dans l'ordre $\text{Pb} = 70 \text{ mA/M}$, $\text{Ni} = 24 \text{ mA/M}$, $\text{Cd} = 15 \text{ mA/M}$, et $\text{Hg} = 3,3 \text{ mA/M}$.

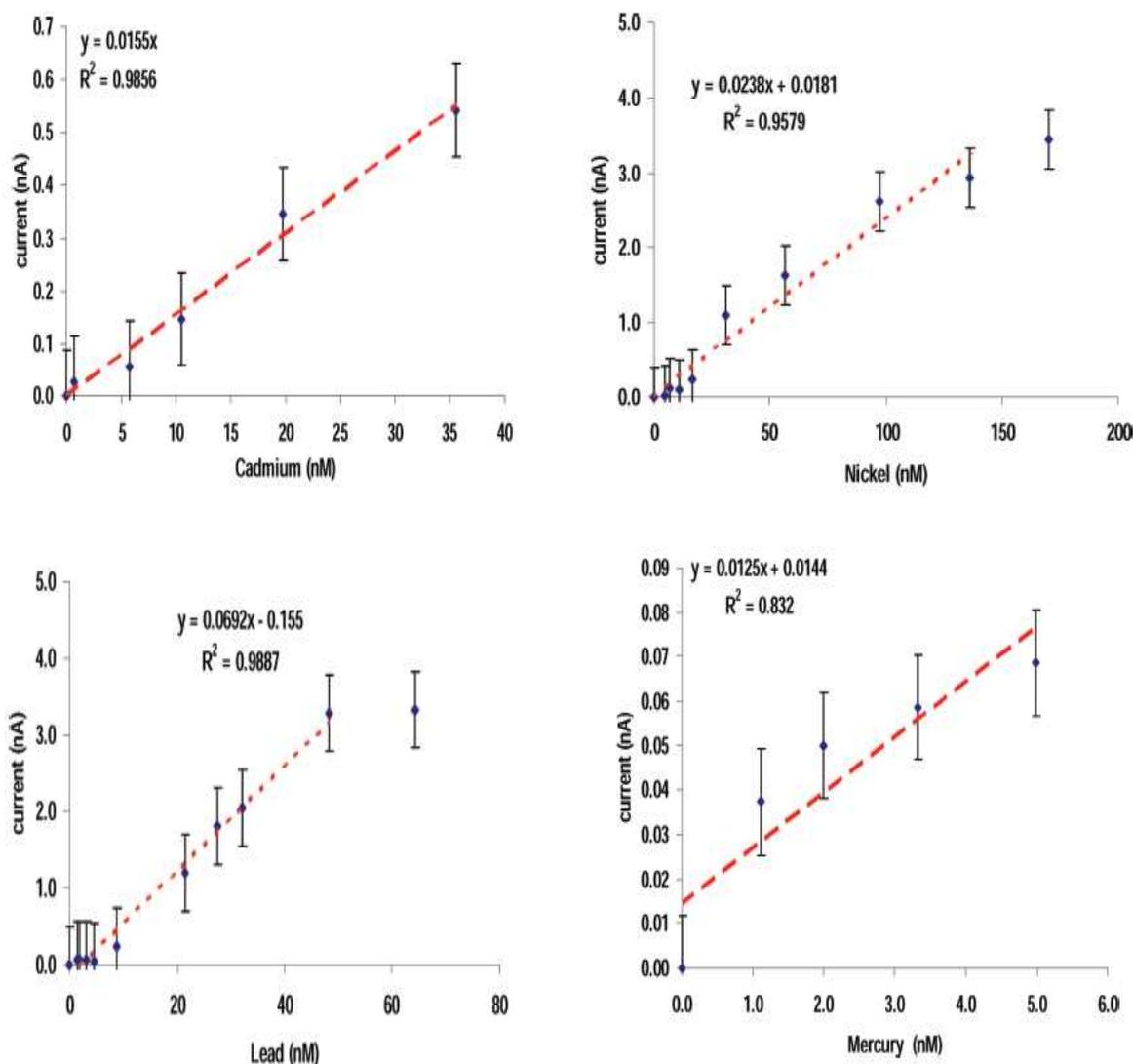


Figure III.12 : Courbes d'étalonnage pour les ions Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Hg^{2+} à pH 2 dans le tampon citrate de potassium 0,1 M.

III.A.5.3 Choix des concentrations des quatre métaux choisis

Selon les données du tableau III.1, les concentrations mesurées des métaux dissous, Cd, Pb et Ni sont en moyenne 15 à 50 fois supérieures à celles du mercure dans les eaux de ruissellement. En outre, en tenant compte de ces données et les sensibilités des mesures DPASV pour chaque métal, nous avons utilisé une solution obtenue à partir des solutions standards avec les concentrations de métaux selon les rapports 36/68/19/1 respectivement pour Cd / Ni / Pb / Hg

Tableau [III.1] : concentrations de métaux dissous mesurées dans les eaux usées (*), les eaux de ruissellement (**) et l'eau de pluie (***) [¹⁷⁸].

Cd (nM)	Pb (nM)	Ni (nM)	Hg (nM)
2**	37**	49**	-
-	-	-	2.4-1.3**
3.3***	7.6***	50***	-
4.4***	24***	44***	-
0.8**	11**	-	0.23**
-	7.1***	7.7***	-
4.7**	19**	-	-
0.6*	8.2*	110*	-
0.2***	1.1**	5**	-
-	-	-	0.023**
89**	91**	-	-

III.A.5.4 Détection simultanée des métaux

Des solutions standards (Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺) ont été préparées pour évaluer les réponses des microcellules BDD. (Figure III.13).

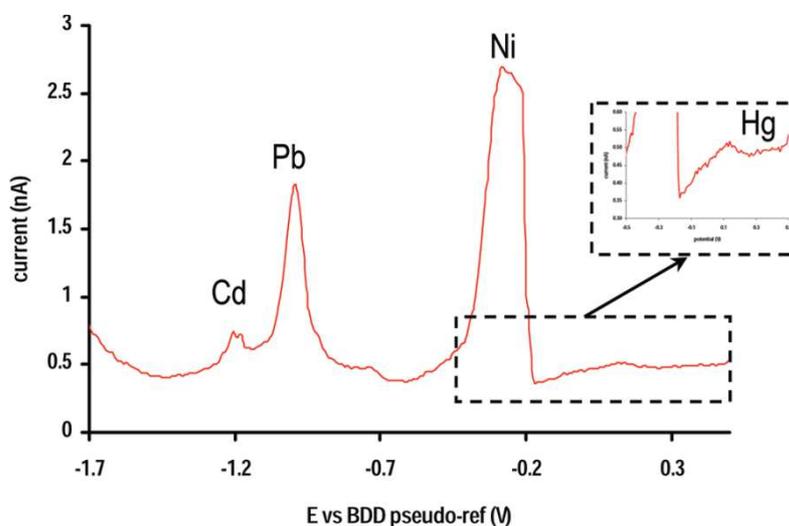


Figure III.13 : *détection simultanée par DPASV obtenue avec les électrodes micro-usinées BDD, de Cd (20nM), Ni (38nM), Pb (11nM) et Hg (0,55nM) dans le citrate de potassium 0,1 M / HCl, pH 2.* [¹⁷⁸]

**III.B Analyse des eaux de rejets domestiques et hospitaliers et l'eau du Rhône, par
une langue électronique basée sur une microcellule BDD**

III.B.1 Analyse des eaux de rejets domestiques et hospitaliers

III.B.1.1 Objectif de l'étude

D'une manière générale, une langue électronique comprend une matrice de capteurs séparés [179,180]. Cependant, on a toujours tendance à vouloir miniaturiser ce genre de dispositif et de simplifier son élaboration [181]. La miniaturisation conduit à la réduction des coûts de la préparation des capteurs. Il existe deux approches possibles pour miniaturiser les langues électroniques : ou bien rassembler des micro-capteurs électrochimiques simples dans une seule matrice ou alors, de développer des réseaux de capteurs intégrés et les fabriquer sur un substrat unique. Dans notre cas, nous avons réalisé une langue électronique à base d'un seul microcapteur. Il s'agit bien entendu d'une électrode de Diamant dopé au Bore (BDD) qui assure la détection simultanée de plusieurs métaux lourds [178] par la DPASV. La DPASV permet de mettre en évidence la non-spécificité de la BDD en tant que critère indispensable pour la conception du dispositif de la langue électronique.

Le traitement des eaux usées est l'un des enjeux actuels auxquels notre société doit faire face. Les eaux usées proviennent principalement des rejets domestiques et industriels, naturels mais elles peuvent aussi être d'origine hospitalier. Bien entendu, ces eaux doivent être traitées avant d'être rejetées dans le milieu naturel. Le contrôle du processus du traitement et d'épuration des eaux usées depuis l'entrée jusqu'à la sortie se fait actuellement par différentes techniques. Dans ce contexte, l'électrode de BDD couplée à des méthodes d'analyses multivariées notamment l'ACP, été conçue pour mettre en place une langue électronique miniaturisée visant à surveiller les différentes phases de traitement des eaux de rejets domestiques et hospitaliers.

III.B.1.2 Méthode de reconnaissance de forme utilisée : ACP

L'Analyse en composantes principales (ACP) est une méthode de la famille de l'analyse des données et plus généralement de la statistique multivariée, qui consiste à transformer des variables liées entre elles (dites "corrélées" en statistique) en nouvelles variables décorrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées "composantes principales", ou axes principaux. Elle permet au praticien de réduire le nombre de variables et de rendre l'information moins redondante.

Il s'agit d'une approche à la fois géométrique (les variables étant représentées dans un nouvel espace, selon des directions d'inertie maximale) et statistique (la recherche portant sur des axes indépendants expliquant au mieux la variabilité - la variance - des données).

III.B.1.3 Origine des eaux de rejets

L'ensemble des échantillons analysés a été prélevé au niveau des eaux de surface. Il s'agit de quatre endroits différents : les eaux usées domestiques (influent et des effluents) de

la station d'épuration de Bellecombe, les eaux usées traitées de la station d'épuration de Bellecombe, la rivière de l'Arve en aval de la station d'épuration des eaux usées de Bellecombe et les eaux usées de l'Hôpital de Anamasse-Bonneville, près de Genève (Figure III.14). Au total, 20 échantillons aux différents stades de traitement des eaux usées ont été analysés. Le prélèvement des échantillons a été effectué en Mars 2012. Toutes les expériences sont réalisées à la température ambiante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Ces études sont menées dans le cadre du programme SIPIBEL [182].

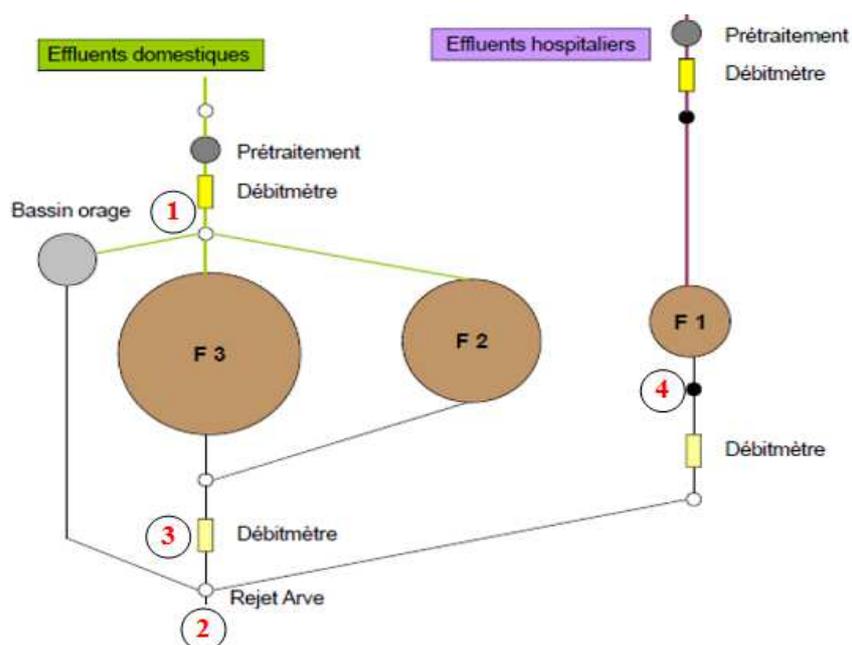


Figure III.14 : Lieux de prélèvement des eaux de rejets domestiques et hospitaliers. 1) Eaux usées brutes de la station d'épuration de Bellecombe, 2) Eaux fraîches de la rivière Arve en aval de la station d'épuration de Bellecombe, 3) Eaux traitées de la station d'épuration de Bellecombe et 4) Eaux usées traitées de l'hôpital (effluents hospitaliers).

III.B.1.4 Résultats et discussions

a. DPASV des eaux de rejets

La première série des voltammogrammes de DPASV montre clairement l'effet du traitement des eaux usées sur l'électrode de BDD (Figure III.15). Quand on compare les figures (a) (eau non traitée) et (b) (eau traitée), on remarque une diminution importante de l'intensité des pics majeurs présents dans l'eau non traitée. Ceci peut être relié à la qualité du traitement réalisé sur les eaux usées brutes de la station d'épuration de Bellecombe.

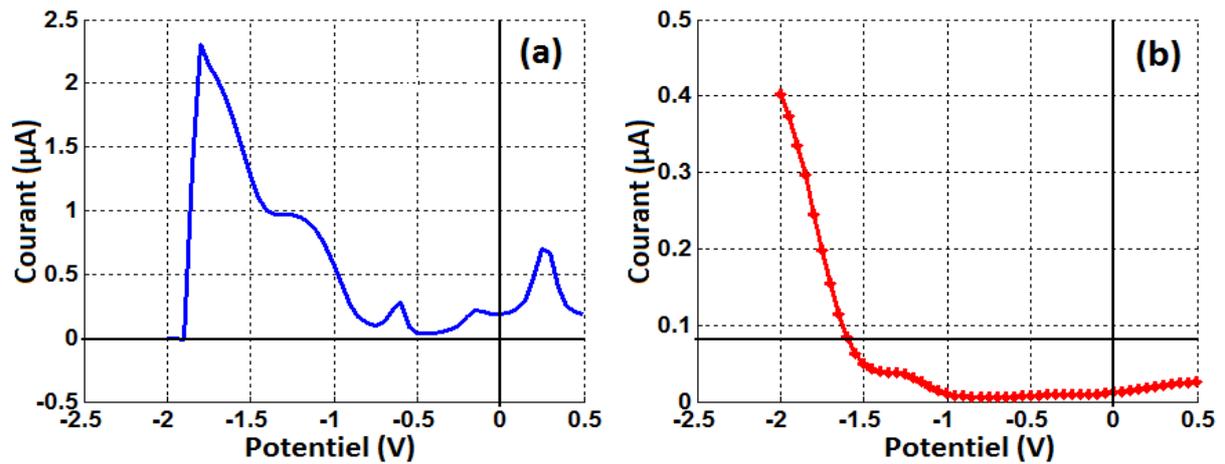


Figure III.15 : DPASV sur l'électrode de BDD pour a) l'eau usée brute de la station d'épuration de Bellecombe et b) l'eau traitée de la station de Bellecombe.

Sur la deuxième série de voltammogrammes présentée, nous remarquons que l'eau de la rivière de l'Arve est très chargée vu que l'intensité du pic majoritaire est très importante ($0,32\mu\text{A}$) (Figure III.16 (a)) tant dis que l'eau usée de l'hôpital est bien traitée (Figure III.16 (b)).

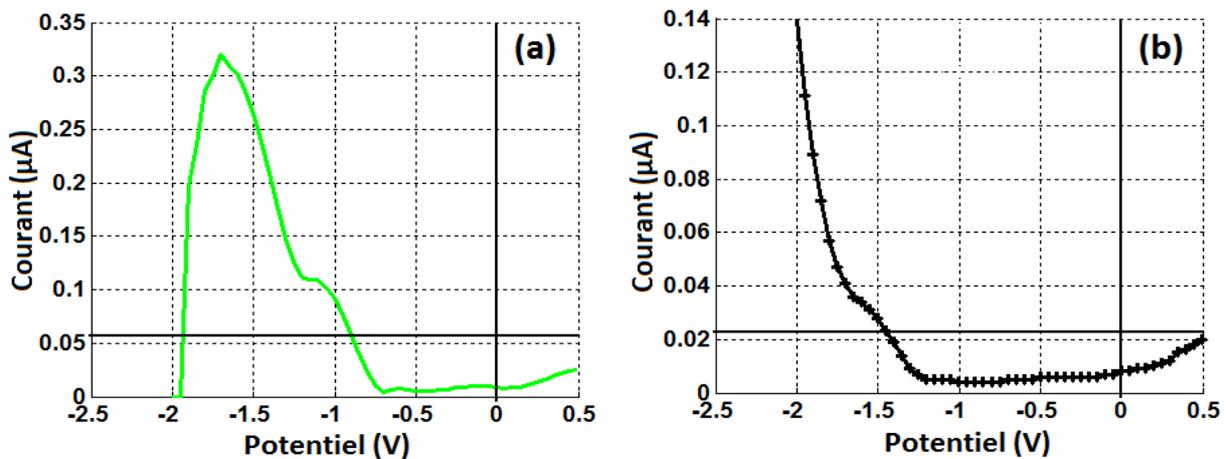


Figure III.16 : DPASV sur l'électrode de BDD pour a) l'eau de la rivière de l'Arve et b) l'eau usée traitée de l'hôpital.

b. Les variables représentatives

Les variables utilisées pour effectuer l'analyse des données ont été extraites des voltammogrammes de DPASV. Ces signaux contiennent des centaines de données qui se superposent souvent avec les différentes zones. Ainsi, leur grande complexité doit être réduite afin d'éviter les redondances dans les informations et réaliser des modèles mathématiques appropriés avec une généralisation fidèle du signal original [183, 184]. Plusieurs stratégies ont été rapportées pour l'extraction des variables pour les langues électroniques voltamétriques [185, 186]. Typiquement, ceci peut être effectué en choisissant directement entre les points des voltammogrammes [187, 188] ou bien en extraire de nouveaux. Dans notre cas, nous avons opté

pour la première stratégie. Ainsi, quatre caractéristiques représentatives ont été extraites, à savoir le potentiel du pic majoritaire, son intensité maximale, sa largeur et sa surface.

c. Comparaison entre les eaux de rejets et eaux traitées en utilisant l'ACP

Après avoir organisé les individus et les variables dans un tableau sous forme d'une base de données, nous avons appliqué un centrage et une réduction de l'ensemble des variables pour éliminer leur effet d'échelle. La figure III.17 montre la projection des échantillons sur les trois premiers axes représentant les composantes principales : CP1, CP2 et CP3. Ces trois CPs représentent collectivement 99,75% des informations contenues dans la base de données et sont celles qui permettent de visualiser le mieux l'organisation des échantillons d'eaux de rejets. En effet, la somme des variances expliquée par les deux premières CPs est 94,92% alors que celle de la troisième CP est de 4,83%. Cela signifie que les différences existant entre les échantillons d'eaux le long des deux premiers axes sont plus importantes que celles existant le long du troisième axe. Cependant, ce dernier pourrait représenter un intérêt pour la discrimination entre l'eau de rivière de l'Arve et l'eau traitée de l'hôpital. [189].

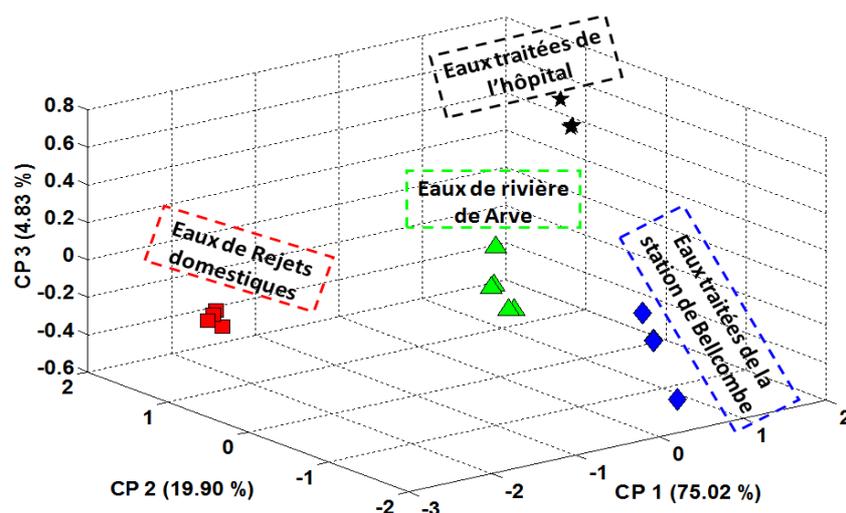


Figure III.17 : Résultats de classification des quatre eaux de rejets par la langue électronique voltammétrique, dans le repère des trois premières composantes principales CP1, CP2 et CP3

D'après cette dernière analyse, la langue électronique de BDD a permis une discrimination parfaite des eaux de rejets domestiques et hospitaliers.

III.B.2 Analyse de l'eau du Rhône (réelle et synthétique)

III.B.2.1 Caractérisation de l'eau du fleuve Rhône

L'eau du Rhône est-elle de bonne qualité ?

La qualité d'un fleuve ou d'une rivière est une notion difficile à appréhender. On sait que l'alimentation en eau potable - notamment de l'agglomération lyonnaise - provient

essentiellement des eaux du Rhône. La maîtrise de la qualité de l'eau représente donc un enjeu de taille dans la mesure où les activités sociales et économiques sont en très grande partie tributaires de l'approvisionnement en eau douce

Parler de qualité du Rhône suppose donc un minimum de connaissance des moyens d'évaluation et les conditions et modalités de leur mise en œuvre sur le fleuve. Les eaux de rivières sont généralement un vecteur important du transfert des métaux de l'environnement vers l'organisme. Pour cette raison, il est essentiel de disposer des moyens de mesure de la teneur en métaux lourds dans les eaux des fleuves et de rivières.

L'objectif de cette étude semi-quantitative est d'identifier les métaux lourds (Pb, Hg, Cu, Cd, Ni, et le Zn) dans l'eau du fleuve Rhône (Lyon) à l'aide de langue électronique BDD.

Nous allons donc commencer par établir un référentiel d'étude (refaire les analyses des métaux lourds séparément) puis par l'analyse d'une eau synthétique, préparée à base des teneurs en métaux lourds dans l'eau du Rhône et enfin analyser l'eau réelle du Rhône.

III.B.2.2 Préparation des échantillons

Pour reconstituer l'eau synthétique du Rhône, on a préparé la solution de métaux aux concentrations citées au tableau III.2 dans du citrate de potassium 0,1 M à pH=2. Les échantillons de l'eau réelle ont été prélevés de la rivière traversant le parc naturel de la Feyssine (Lyon), filtrés sous vide avec des microfiltres de 0,45 µm, acidifiés avec le HNO₃ à 5% et conservés à 4 °C.

Tableau [III.2] : Concentration des métaux lourds de l'eau du Rhône.

Métal	Concentration (µg/l)
Zn	7,70
Cd	0,10
Cu	1,90
Ni	2,10
Pb	0,30
Hg	0,05

III.B.2.3 Résultats et discussions

a. DPASV des métaux lourds, dans l'eau synthétique et dans l'eau réelle du Rhône

La DPASV a été employée dans toutes les expériences d'analyse des métaux lourds et des eaux synthétique et réelle du Rhône. Dans l'étape d'accumulation, un potentiel fixe de -1,5V et un temps de dépôt de 5s ont été choisis. Ensuite la redissolution est effectuée avec un balayage de potentiel allant de -1,5V jusqu'à 0,5V avec une vitesse de balayage de 50mV/s [178].

Les eaux synthétique et réelle du Rhône ont été analysées. Nous avons remarqué que la totalité des pics n'apparaît pas, cela est sûrement dû à la formation d'amalgames entre les métaux eux-mêmes. Ceci rend difficile l'attribution des pics aux métaux présents en se contentant des représentations des métaux pris séparément (figure III.11), c'est pourquoi, l'analyse statistique multi-variée pourrait être d'une aide considérable pour l'identification des métaux.

b. Identification des métaux lourds par l'ACP

Le fait d'identifier un métal préconise l'existence d'une base d'apprentissage qui servira comme modèle ou référentiel d'étude. Dans notre cas, les analyses effectuées sur les métaux lourds seuls vont permettre l'élaboration d'une base d'apprentissage. Toutefois, les paramètres à extraire constituent un point de départ décisif pour les prochaines caractérisations. En effet, nous avons initialement appliqué l'ACP sur les paramètres extraits des voltammogrammes de la DPASV puis nous avons travaillé avec des paramètres extraits des voltammogrammes dérivés.

c. Variables utilisées : paramètres extraits des voltammogrammes

L'analyse des voltammogrammes de la DPASV pour les solutions des métaux lourds, de l'eau synthétique et de l'eau réelle montre que l'information pertinente est contenue principalement dans les pics. Par conséquent, tous les paramètres caractéristiques du pic seront pris en considération, en particulier la position du pic (potentiel), sa hauteur, sa largeur et son aire. Ces quatre variables constitueront les paramètres primordiaux de la base de données d'apprentissage. Par la suite, nous avons centré et réduit ces données puis nous avons appliqué l'ACP. Sur la figure III.18, nous pouvons apprécier les fortes différences entre les mesures effectuées sur les solutions des métaux lourds, puis séparément.

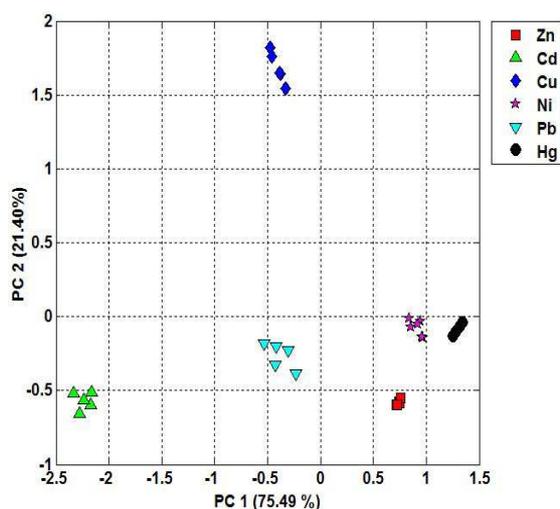


Figure III.18 : ACP de la base d'apprentissage des métaux lourds moyennant les paramètres des voltammogrammes de la DPASV (métaux pris séparément)

L'ACP permet alors de regrouper les données ayant des caractéristiques similaires ou très proches, c'est-à-dire de montrer la corrélation entre les différents métaux lourds. D'après la même figure, nous remarquons que la première composante principale (PC1) est en étroite corrélation avec l'augmentation du potentiel de redissolution. Elle explique 75,49 % de l'ensemble de la variation du lot de données. La seconde composante principale (PC2) explique, quant elle, 21,40 % de la variance. Elle contribue essentiellement dans la discrimination entre le Cu et le Pb. Bien que 96,89 % de la variance totale des données soit représentée, le Ni et le Hg restent très proche. Ainsi, nous avons constitué une plateforme en 2D sur laquelle les métaux lourds des eaux synthétique et réelle peuvent être identifiés.

d. Variable utilisées : paramètres extraits des voltammogrammes dérivés

Chaque pic nous donne une information importante, surtout dans le cas des solutions des métaux lourds, néanmoins, afin de bien étudier les données des eaux synthétique et réelle du Rhône, nous avons travaillé avec les voltammogrammes dérivés. En effet, les signaux dérivés permettront de déceler d'autres pics invisibles principalement dans le cas des signaux issus de la caractérisation des eaux synthétique et réelle. Par conséquent, cinq paramètres ont été extraits du voltammogramme dérivé de la DPASV (Figure III.19) : la position du pic (potentiel), la hauteur (g) qui définit la hauteur correspondante à la position du pic moins un pas de $-0.01V$, la hauteur (d) qui définit la hauteur correspondante à la position du pic plus un pas de $0.01V$ et la largeur à mi-hauteur.

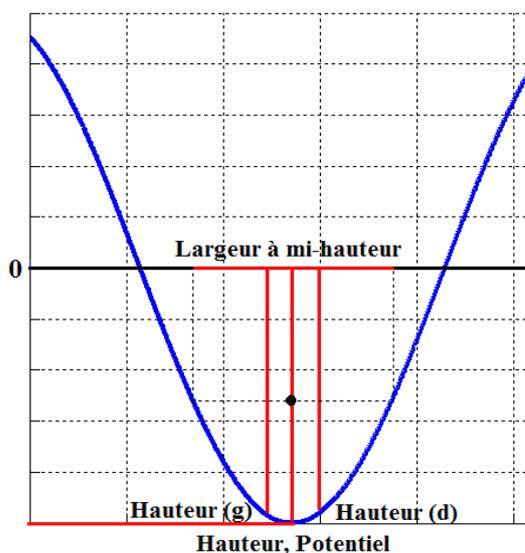


Figure III.19 : Paramètres extraits des voltammogrammes dérivés de la DPASV.

Nous avons appliqué l'ACP sur la matrice des données des métaux séparés pour établir un référentiel d'étude à base des paramètres des voltammogrammes dérivés. La figure III.20 montre une illustration des résultats de l'ACP de la base d'apprentissage. Avec les 3 premières composantes principales, 97.96% de l'information contenue dans la base est capturée. Ainsi, l'ensemble des métaux est bien discriminé [189].

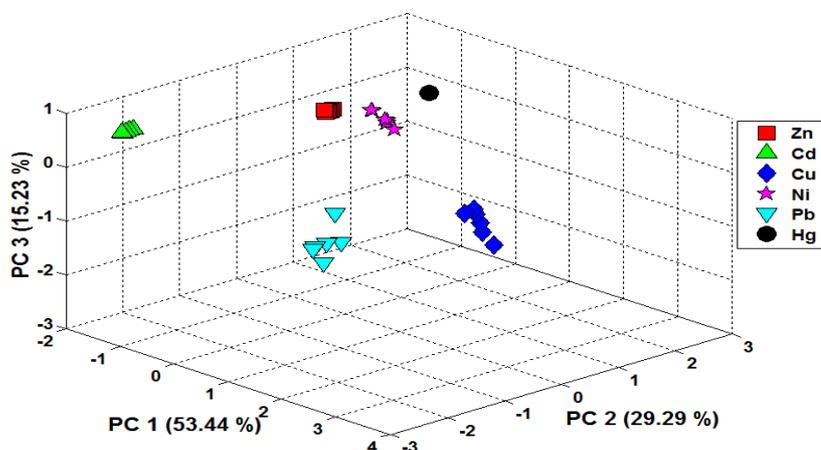


Figure III.20 : ACP de la base d'apprentissage des métaux lourds moyennant les paramètres des voltammogrammes dérivés de la DPASV (métaux pris séparément).

d.1 Dans l'eau synthétique du Rhône

Un des avantages de l'ACP, c'est que nous pouvons l'utiliser pour identifier des éléments inconnus à travers des règles de classification préalablement établies par une base d'apprentissage. Dans notre cas, cette règle est définie par la discrimination des métaux seuls. La figure III.21 illustre les résultats d'identification des métaux lourds dans l'eau synthétique du Rhône.

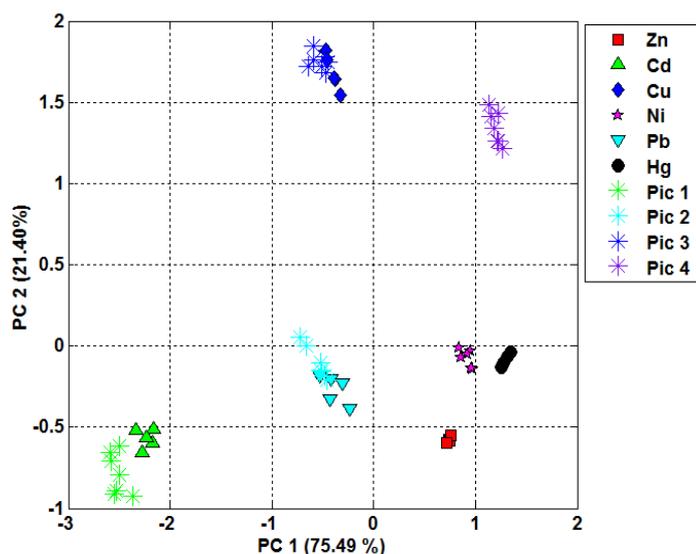


Figure III.21 : Identification des métaux lourds dans l'eau synthétique du Rhône par ACP en utilisant les paramètres extraits des voltammogrammes de la DPASV.

En analysant les résultats de l'ACP, on peut dire que nous sommes parvenus à identifier trois métaux qui sont le Cuivre, le Cadmium et le Plomb. Le quatrième pic n'a pas pu être identifié. Par la dérivée, on peut faire apparaître tout pic susceptible d'apporter une indication sur son origine. (Figure III.22).

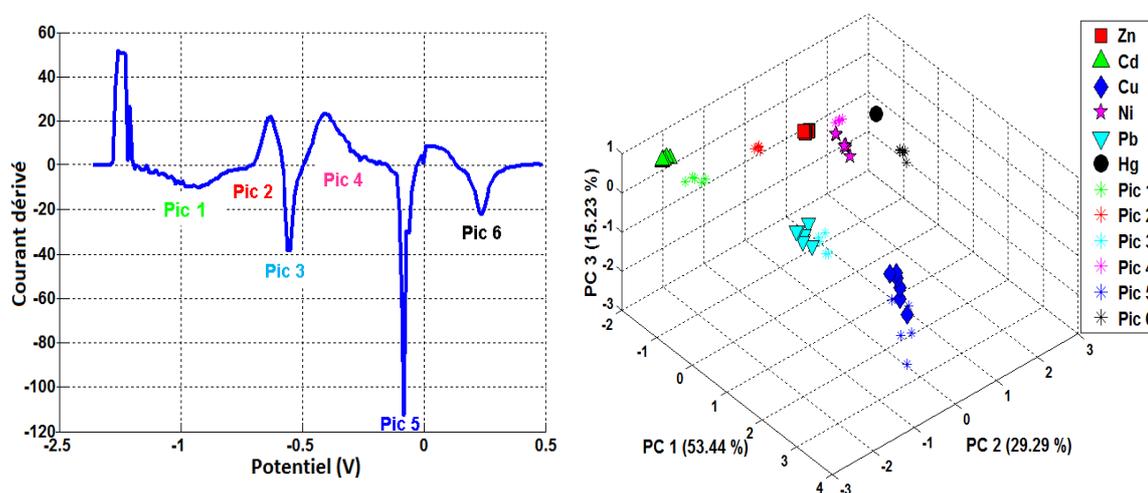


Figure III.22 : Identification des métaux lourds dans l'eau synthétique du Rhône en utilisant les paramètres extraits des voltammogrammes dérivés par ACP.

d.2 Dans l'eau réelle du Rhône

Les résultats d'identification des métaux lourds de l'eau réelle du Rhône sont illustrés sur la figure III.23. Sur cette représentation graphique, une meilleure identification du Cd, Zn, Ni, Cu et du Hg a été observée

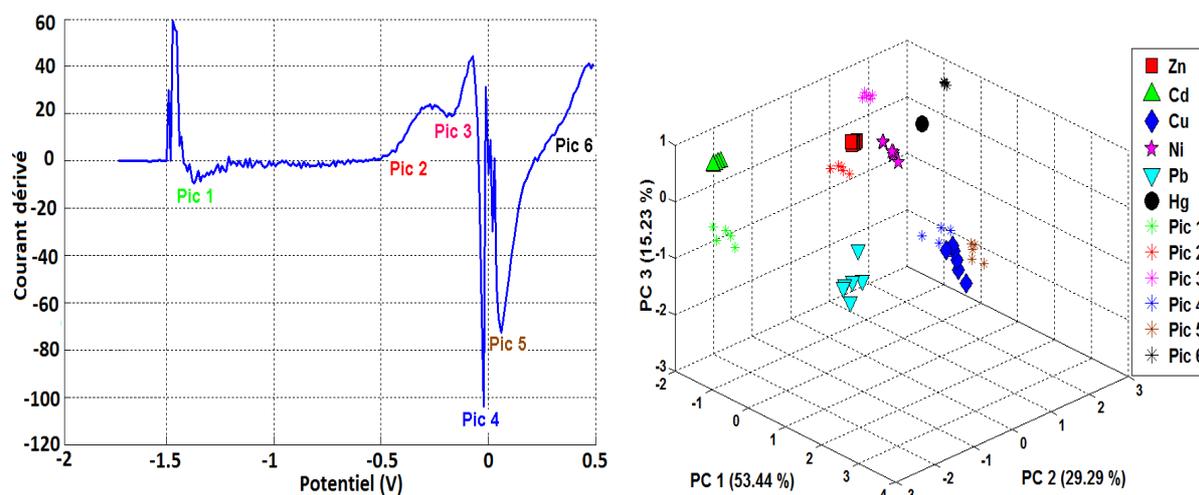


Figure III.23 : Identification des métaux lourds dans l'eau réelle du Rhône en utilisant les paramètres extraits des voltammogrammes dérivés par ACP.

Ainsi, face à toutes les difficultés que l'on rencontre généralement dans la détection simultanée ainsi que dans l'identification des métaux lourds dans une eau de rivière, et en dépit de toutes les complexités possibles, nous avons réussi, à l'aide de la langue électronique à base de la microcellule en BDD, à identifier cinq métaux lourds parmi les 6 ciblés dans l'eau réelle du Rhône.

III.C Conclusion

Des microcellules électrochimiques ont été micro-usinées en utilisant un laser femto-seconde à partir d'un film de diamant dopé au bore. Nous avons pu montrer au cours de ce travail que ces microcellules permettent la détection simultanée de métaux lourds dans l'eau, répondant ainsi à la demande de la directive cadre européenne sur l'eau.

Nous avons ensuite testé une nouvelle langue électronique réalisée à base de ces microcellules BDD, couplée à la méthode statistique (ACP) afin de créer un outil capable de contrôler les différents stades de traitement des eaux usées. L'identification a montré que la langue électronique a pu reconnaître également les métaux présents dans l'eau.

Certaines microcellules peuvent être utilisées pour l'analyse électrochimique non seulement dans des échantillons d'eau de l'environnement (les eaux naturelles, eaux usées et potable), mais aussi pour des échantillons biologiques.

De toute évidence, certaines améliorations de cette microcellule sont encore possibles : en particulier, le potentiel d'accumulation peut être optimisé, et on aimerait la tester

prochainement dans un système micro-fluidique automatisé qui devrait permettre de réduire le temps d'accumulation et d'augmenter la sensibilité du dispositif.



CHAPITRE IV

BDD ET AUTRES DETECTIONS

IV.A Détection du plomb dans le liquide ionique et détermination du facteur de concentration après son extraction

IV.A.1 Introduction

La contamination par les métaux lourds dans l'environnement est l'une des préoccupations majeures dans le monde entier en raison de leur toxicité et leur menace potentielle pour la santé humaine. La directive cadre européenne sur l'Eau (DCE) [162], définit des exigences de normes minimales de qualité environnementale (NQE) pour le plomb égale à 1,2 µg/L [190].

Actuellement, la quantification des métaux lourds repose sur la collecte d'échantillons discrets pour analyse ultérieure en laboratoire en utilisant des techniques analytiques telles que l'ICP-MS, AAS, GC, HPLC, FT-IR, et GS / MS [191]. La détection électrochimique a plusieurs avantages sur ces méthodes dans leur simplicité, une réponse rapide, et l'aptitude à la préparation des instrumentations peu coûteux et portables [192]. La voltampérométrie à redissolution anodique (DPASV), n'est pas seulement une technique électrochimique très sensible pour mesurer les métaux traces, mais aussi peut effectuer la détection simultanée de plusieurs métaux dans diverses matrices [193, 194].

L'extraction liquide-liquide (ELL) est l'une des techniques de pré-concentration les plus largement utilisée et l'une des techniques d'isolement de matrice pour la détermination des ions métalliques. Une analyse directe d'échantillons, quelle que soit leur origine, est souhaitable, bien que pour la majorité des cas irréalisable, en raison de la complexité de la matrice de l'échantillon, et aussi à cause de la faible concentration des analytes cibles, ou encore l'incompatibilité avec le détecteur. Dans ces cas, une étape de prétraitement de l'échantillon est nécessaire pour l'élimination des interférences et des analytes séparation / pré-concentration. Malgré les progrès réalisés dans les sciences de la séparation, les solvants organiques d'extraction traditionnels sont largement utilisés pour la préparation des échantillons. Le principal inconvénient de l'extraction par solvant est l'exigence de grandes quantités de solvants de haute pureté qui sont chers et toxiques et conduisent à la production de déchets dangereux. Par conséquent, la recherche sur de nouveaux solvants est une tendance clé dans l'évolution des techniques d'extraction. En ce sens les liquides ioniques, qui sont des milieux ioniques résultant de la combinaison de cations organiques et divers anions, ont été l'objet de beaucoup d'attention en tenant compte de leurs caractéristiques particulières comme : leur basse pression de vapeur, leur haute viscosité, leur double polarité naturelle, leur bonne stabilité thermique et leur large gamme de miscibilité avec l'eau et d'autres solvants organiques, donc beaucoup de problèmes associés à l'environnement et à la sécurité sont évités. En raison de leurs propriétés chimiques et physiques uniques, les liquides ioniques ont suscité un intérêt croissant pour leur rôle prometteur de moyen de remplacement pour l'extraction par solvant classique [195-200] et la synthèse organique [201-203].

Ce chapitre représente une étude sur l'extraction du plomb dans le liquide ionique, liquide à température ambiante (RTIL) [Bmpyr]-NTF2¹ (figure IV.1) contenant ou non un agent chélateur² TOPO³ (figure IV.2). Il était pour la première fois directement détecté par la

¹1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide

²Substance chimique qui a la propriété de fixer durablement des ions positifs pour former un complexe soluble.

³L'oxyde de trioctylphosphine

technique électrochimique de DPASV sur la micro-cellule électrochimique BDD dans ce milieu.

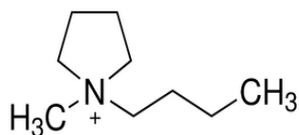


Figure IV.1 : Formule chimique du [Bmpyr]-NTF2

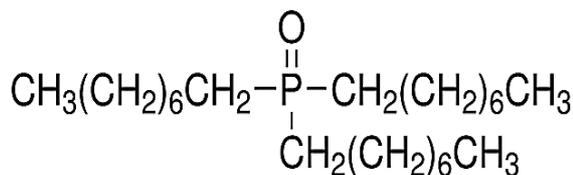
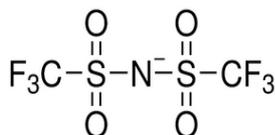


Figure IV.2 : Formule chimique du TOPO

IV.A.2 Conditions de mesures

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédant, avant les expériences on reprend toujours le même protocole de nettoyage et d'activation de la micro-cellule BDD par voltamétrie cyclique dans HNO_3 0,1 M. La DPASV a été utilisée pour toutes les déterminations.

Les paramètres instrumentaux et les conditions de mesure standard ont été réalisés dans le RTIL sans aucune procédure de dégazage : le potentiel et temps de dépôt étaient respectivement de 1V et 20 s, la fenêtre de potentiel est entre 1 et 0 V, la vitesse de balayage est de 50mV/s.

Une courbe d'étalonnage a été obtenue en diluant la solution étalon de plomb dans l'acétonitrile puis dans [Bmpyr]-NTF2, à la température ambiante, la concentration finale de l'acétonitrile étant inférieure à 1% en RTIL. Dans le cas du mélange [Bmpyr]-NTF2 + TOPO, le TOPO a été tout d'abord dissous dans un mélange éthanol/eau, puis il a été dilué dans l'acétonitrile, et enfin dans [Bmpyr]-NTF2 avec différentes concentrations de métal, afin d'obtenir une concentration finale de 10 $\mu\text{g/L}$ de TOPO dans [Bmpyr]-NTF2, la concentration finale de l'acétonitrile étant inférieure à 1% en RTIL.

IV.A.3 Conditions d'extraction

Pour l'extraction en RTIL sans TOPO, 100 μL de [Bmpyr]-NTF2 ont été ajoutés à 1 mL de solution de Pb 0,2 $\mu\text{g/L}$ dans du tampon citrate, puis les deux phases ont été mélangées par agitation sur vortex pendant 1min et ensuite laissées à décanter pendant 1min. Ce cycle mélange/décantation a été répété 15 fois. Le mélange a ensuite été centrifugé pendant 1 min à 5000 rpm. Enfin 5 μL de [Bmpyr]-NTF2 ont été introduits dans la microcellule à flux pour la mesure électrochimique.

Pour l'extraction dans [Bmpyr]-NTF2 avec le TOPO, 100 μL de [Bmpyr]-NTF2+TOPO ont été ajoutés à 1 mL de solution de Pb à 0,2 $\mu\text{g/L}$ et de la même façon l'extraction a été menée suivant le même protocole, ainsi que la détermination électrochimique du Pb. Chaque expérience d'extraction a été répétée trois fois. Le facteur de concentration est défini comme le rapport de la concentration finale du plomb dans le RTIL après le processus d'extraction à la concentration initiale en plomb dans le tampon citrate.

IV.A.4 Calculs

Selon la norme ISO 15839:2003 [176], la limite de détection (LD) a été déterminée que la valeur moyenne de blanc, plus trois fois l'écart-type sur le signal voltammétrique de plus

bas niveau. La limite de linéarité a été déterminée en effectuant des additions standard de concentrations appropriées sur une solution de blanc, jusqu'à ce que la non-linéarité de la courbe résultante soit évidente. Les courbes d'étalonnage obtenues ont été validés pour le modèle linéaire selon la méthode de la norme française AFNOR XPT 90-210 [177].

IV.A.5 Résultats et discussion

IV.A.5.1 Détection DPASV du plomb dans le RTIL

a. RTIL sans TOPO

Nos données montrent la capacité d'extraction du plomb à partir d'échantillons aqueux (tampon citrate pH=2) par [Bmpyr]-NTF2 sans l'agent chélatant (figure IV.3 (a)). La largeur à mi-hauteur du pic est 495 mV et sa position est de 0,6 V. Le Pb (II), forme avec le citrate des complexes qui dépendent fortement des concentrations absolues des composants et du rapport [métal] / [ligand]. Dans nos conditions de pH, (pH = 2), le pKa du citrate étant égal à 3,1, les espèces protonées sont prédominants et comme le rapport [Pb] / [citrate] < 1, la formation de complexes non ioniques pourrait expliquer la forte solubilité du métal complexé dans [Bmpyr]-NTF2, un sel hydrophobe. Il convient de noter que [Bmpyr]-NTF2 n'a pas été séché et elle peut contenir une certaine quantité d'eau, ce qui facilite la dissolution du métal.

Les courbes d'étalonnage pour les concentrations de plomb dans [Bmpyr]-NTF2 sans TOPO (figure IV.3v(b)) est linéaire dans la gamme 0-4 µg/L. la sensibilité de détection obtenue dans [Bmpyr]-NTF2 est de 2,37 nA.L.µg⁻¹ et la limite de détection (DL) est de 0,3 µg/L.

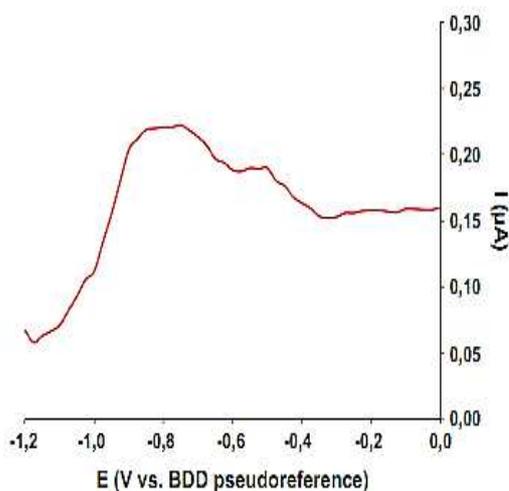


Figure IV.3 (a) : Voltamogrammes DPASV de 0,2 µg / L de plomb dans [Bmpyr]-NTF2 sans TOPO.

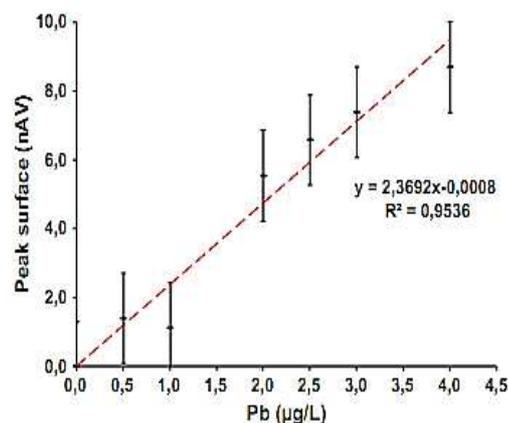


Figure IV.3 (b) : Courbe d'étalonnage avec des écarts-type pour le plomb dans [Bmpyr]-NTF2 sans TOPO.

b. RTIL avec TOPO

Pour vérifier la pureté de notre agent chélatant, une voltamétrie cyclique a été effectuée sur la microcellule BDD dans [Bmpyr]-NTF2 contenant 10 µg/L de TOPO et est

présentée sur la figure IV.4. Aucun pic spécifique n'apparaît dans la fenêtre de potentiel entre 1,2 V et 1,4 V. La dithizone avait d'abord été testée et éliminée, à cause de la présence de pics parasites dans la fenêtre de potentiel.

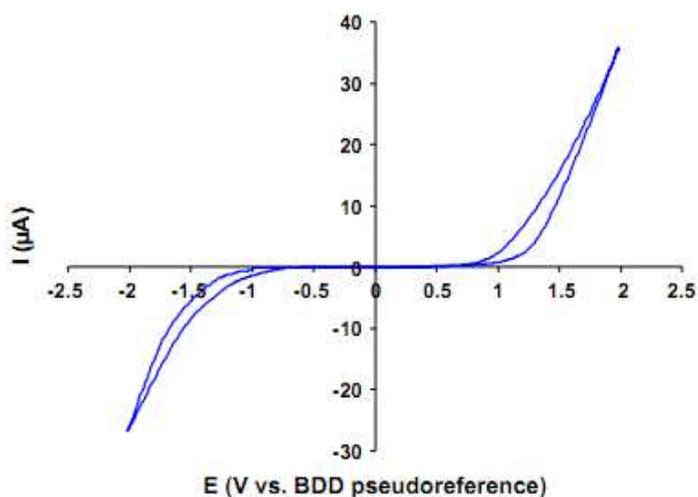


Figure IV.4 : Voltamétrie cyclique de [Bmpyr]-NTF2 avec 10 µg/L TOPO.

Le voltamogramme DPASV de plomb dans [Bmpyr]-NTF2 avec 10 µg/L de TOPO est présenté sur la figure IV.5 (a). On remarque une légère variation de potentiel du maximum du pic entre la courbe en présence et la courbe en absence de TOPO dans le RTIL ; (sans TOPO : -0,60 V ; avec TOPO : -0,74 V). Le potentiel est décalé vers un potentiel plus négatif, montrant que le dépôt de métal est facilement oxydé et dissous en présence du TOPO. De plus la largeur à mi-hauteur des pics Pb a largement diminué : 60 mV par rapport à 495 mV. Ceci peut être expliqué par le fait que le plomb soit présent sous une seule forme, le complexe avec le TOPO. La formation de complexes Pb -TOPO n'empêche pas la détection du plomb dans [Bmpyr]-NTF2 par la DPASV.

Les courbes d'étalonnage pour le plomb dans [Bmpyr]-NTF2 avec 10 µg/L de TOPO est linéaire dans la gamme 0-4 µg/L (figure IV.5 (b)). Une sensibilité de détection semblable est obtenue ; 2,06 nA.L.µg⁻¹, et une limite de détection proche de 0,3 µg/L sont obtenues dans ce milieu.

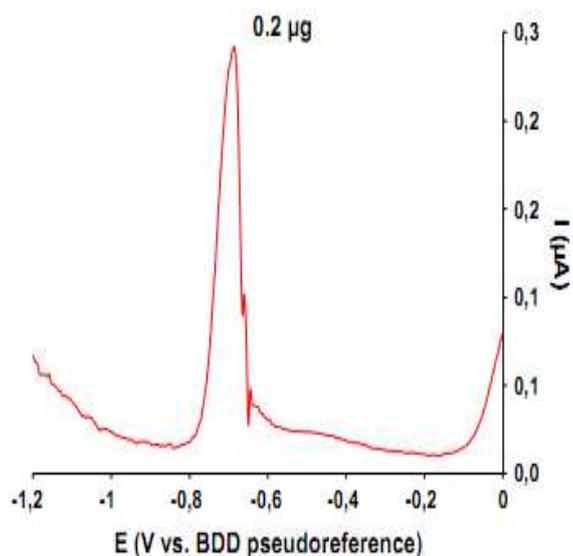


Figure IV.5 (a) : DPASV de plomb à 0,2 µg/L dans [Bmpyr]-NTF2 + TOPO 10 µg/L.

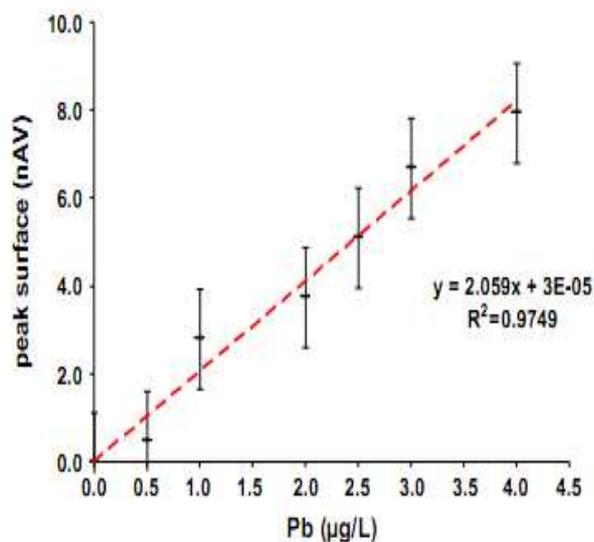


Figure IV.5 (b) : Courbe d'étalonnage avec des erreurs standards de plomb dans [Bmpyr]-NTF2+TOPO.

IV.A.5.2 Extraction du plomb dans RTIL

a. Effet du pH de la phase aqueuse

Les conditions d'extraction de plomb dans [Bmpyr]-NTF2 ont été optimisées en faisant varier d'abord le pH du tampon citrate 0,1 M. L'effet du pH est représenté sur la figure IV.6.

Plus la solution est acide, plus le taux d'extraction du plomb est grand. Il apparaît que la meilleure condition d'extraction pour le Pb est un pH acide : pH = 2,4.

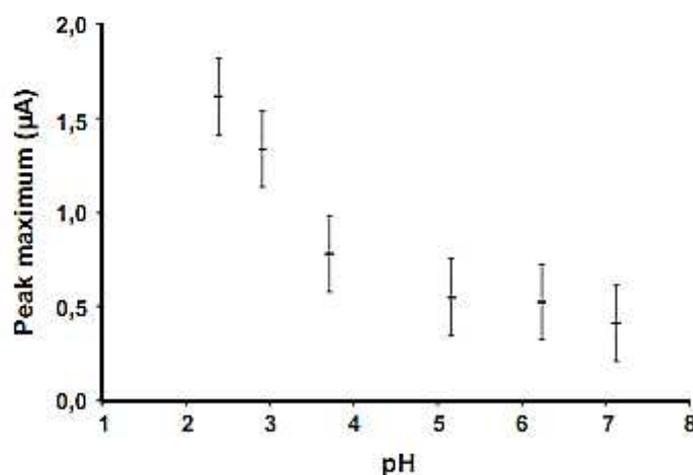


Figure IV.6 : Effet du pH sur la hauteur du pic de plomb (DPASV) extrait dans le RTIL en présence de TOPO.

b. RTIL sans agent de chélation TOPO

La concentration en plomb dans la solution aqueuse étant initialement de $0,2 \mu\text{g/L}$, la concentration moyenne du Pb extrait dans [Bmpyr]-NTF2 sans agent chélateur est de $1,00 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$. Le facteur de concentration (concentration finale/concentration initiale) calculé est de $5,0 \pm 0,2$. La valeur de la limite de détection dans la phase aqueuse en contact est de 60 ng/L .

c. RTIL avec un agent chélateur TOPO

La concentration en plomb dans la phase aqueuse étant initialement de $0,2 \mu\text{g/L}$, la concentration moyenne du plomb dans [Bmpyr]-NTF2 avec TOPO est de $1,80 \pm 0,02 \mu\text{g/L}$. Le facteur de concentration calculé est de $9,0 \pm 0,10$. L'ajout du TOPO à [Bmpyr]-NTF2 améliore l'extraction du Pb. L'efficacité de l'extraction des ions Pb est pratiquement doublée par addition de TOPO, le facteur de concentration augmente de $5,0$ à $9,0$. La valeur de la LD dans la phase aqueuse en contact est de 33 ng/L . Cette valeur est de 300 fois plus faible que celle observée avec la FAA (spectrométrie d'absorption atomique à Flamme) ($9,5 \mu\text{g/L}$) [204] et à 5 fois plus élevé que celui obtenu avec ICP/MS après une micro-extraction en milieu Li ($6,7 \text{ ng/L}$) [205].

d. Effet du rapport RTIL / Pb en volume de la solution

Lorsque le rapport des volumes de la phase aqueuse sur la phase RTIL est de 1, il a été observé (figure IV.7) que le facteur de concentration décroît de $8,98$ à $3,17$. Un rapport en volume plus grand est préférable pour une meilleure efficacité de l'extraction, ceci est dû à une interface d'échange plus importante. Un rapport de 10 permet l'extraction quasi totale du Pb dans la phase RTIL contenant du TOPO.

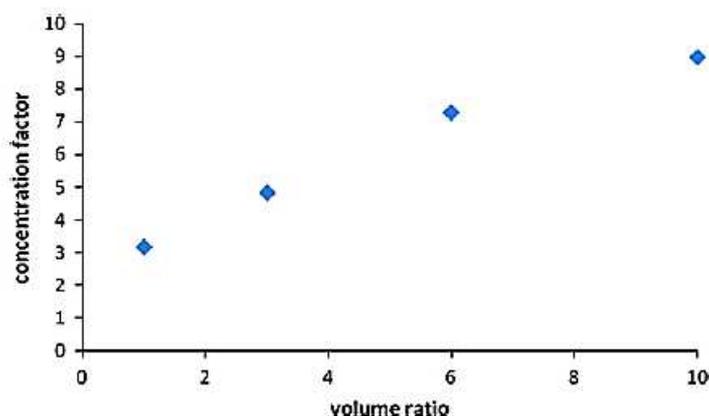


Figure IV.7 : La variation du facteur de concentration en fonction du rapport des volumes phase aqueuse/phase RTIL

e. Etude de la sélectivité de l'extraction

L'extraction d'un autre ion métallique divalent Cd^{2+} a été testé avec un rapport de 10 entre les deux phases. Lorsque RTIL sans TOPO a été utilisé, un facteur de concentration de $4,34 \pm 0,77$ a été obtenu et quand RTIL avec TOP a été utilisé, un facteur de concentration de

$10,20 \pm 0,09$ a été obtenu. Le comportement des ions Cd est très proche de celui des ions Pb. Comme le TOPO est connu pour former des complexes stables avec un nombre élevé d'ions [²⁰⁶⁻²⁰⁸], l'extraction ne sera pas vraiment sélective. Si certains d'entre eux sont très abondants, une procédure de masquage sera nécessaire pour éviter leur extraction.

IV.A.6 Conclusion

Dans ce travail, une détermination du facteur de concentration de Pb a été effectuée en utilisant la technique DPASV sur une microcellule BDD directement dans la phase d'extraction RTIL : 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ([Bmpyr]-NTf₂) contenant un agent complexant : l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Il a été montré que le TOPO peut améliorer le facteur de concentration et la détection, directement dans le RTIL, la plus faible concentration de la phase aqueuse initiale pouvant être détectée est de 33 ng/L. L'efficacité de l'extraction pourrait être fortement améliorée si elle était effectuée dans un système microfluidique [²⁰⁹].

Ce procédé de concentration/détection pourra alors être appliqué à la détection de métaux dans des échantillons d'eaux réelles.

IV.B Microcellules BDD modifiées par électrodéposition de l'acide 6-O-palmitoyl-L-ascorbique pour la détection de l'uranium

IV.B.1 Introduction

L'uranium est un élément toxique qui est présent naturellement dans la plupart des roches à des concentrations de 2 à 4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, et à des concentrations beaucoup plus faibles en surface (de 0,03 à 2,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$), dans l'eau (entre 0,003 à 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$). L'uranium à l'état de trace dans l'écosystème aquatique est d'une grande importance en raison de sa toxicité chimique et radiologique [210]. L'uranium, peut disperser dans l'environnement de différentes façons, telles que la combustion de combustibles fossiles, la fabrication d'armes nucléaires, les processus du cycle du combustible nucléaire, la production de radio-isotopes et leur application. En raison de la présence de l'uranium dans le corps humain, en particulier à partir de la consommation d'eau, de céréales et de légumes, son contrôle dans l'environnement est essentiel [211]. L'alimentation et l'eau potable sont les deux principales sources d'exposition chronique à l'uranium. En moyenne, l'homme ingère quotidiennement 1-2 mg d'uranium (comme uranyle) dans les aliments et 1,5 mg dans l'eau potable [212]. La réglementation française classe l'uranium comme substance dangereuse [213]. Bien que l'uranium puisse exister dans différents états d'oxydation, de + III à VI+, U (VI) est l'état d'oxydation le plus répandu dans les eaux oxygénés [214]. Il serait donc utile de pouvoir déterminer la concentration en U (VI) directement dans des échantillons [215].

Des efforts considérables ont été consacrés à l'élaboration de procédures analytiques hautement sensibles pour la détermination de l'uranium dans des échantillons d'eau naturelles. Parmi ces stratégies, des techniques électro-analytiques portables et de faible consommation d'énergie sont appropriées pour la détermination directe de l'uranium [216]. L'utilisation de calixarènes ou des polymères ioniques imprimé s'est avéré être un excellent choix pour la réalisation d'électrodes sélectives aux ions [217, 218]. Bien que les électrodes sélectives aux ions aient révélé de grands facteurs de sélectivité, les mesures donnent des limites de détection qui ne sont pas assez faibles (2×10^{-8} mol L^{-1}), compte tenu que les concentrations d'uranium naturel peuvent être inférieures à 2×10^{-9} mol. L^{-1} (0,5 $\mu\text{g/L}$) dans l'eau de rivière et 10^{-8} mol. L^{-1} (2,4 $\mu\text{g/L}$) dans l'eau de mer [219, 220].

En raison de sa grande sensibilité, la méthode voltampérométrique avec adsorption cathodique préalable (ASV) a été largement utilisée pour déterminer l'uranium au niveau nanomolaire. Différents complexes comme le 8-hydroxyquinoléine [221], l'aluminon [219], le N,N-éthylènebis (salicylideneimine) [222], le phtalate de potassium [223], le cupferron (hydroxylamines de nitrosyle) [224], ... ont été utilisés avec succès pour la détection de l'uranium dans les eaux par des électrodes à goutte de mercure. De nouveaux matériaux d'électrodes de substitutions, avec des performances similaires, ont ainsi été étudiés à cet effet : électrodes à pâte de carbone modifiées par le propyl gallate [225], électrodes de carbone vitreux modifiées par des nanotubes de carbone multi-paroi [226]...

En outre, les électrodes BDD sont largement utilisées dans des applications électro-analytiques et environnementales en raison de leurs propriétés : faible bruit de fond et large fenêtre de potentiel dans des environnements agressifs [174, 178, 227]. Dans ce travail, nous avons exploré la possibilité de déterminer l'uranium en utilisant un capteur BDD modifié par

l'acide 6-O-palmitoyl-L-ascorbique (PAA) avec la méthode voltamétrique à ondes carrées (SWV). Les capteurs proposés présentent une sélectivité élevée envers les ions U(VI), comme nous l'avons montré pour la détection sur des échantillons d'eau du robinet et d'eau de rivière.

IV.B.2 Mesures électrochimiques

La méthode de voltamétrie à ondes carrées (SW) a été utilisée pour la détermination de l'ion U(VI), ce procédé est basé sur la combinaison d'une modulation carrée d'amplitude $\Delta E = 50$ mV et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50$ à 200 Hz). Le potentiostat PalmSens (Eindhoven, Pays-Bas) a été connecté à un ordinateur comme il a été mentionné dans les chapitres précédents, les contacts électriques ont été obtenus par une pression sur la face avant de la microcellule électrochimique BDD, dans la cellule à flux BVT technologies.

IV.B.3 Préparation des échantillons et analyse de l'uranium

Les échantillons de l'eau du robinet ont été utilisés sans aucun traitement, tandis que les échantillons de l'eau de rivière ont été acidifiés au préalable. Après le dépôt de l'acide 6-O-palmitoyl-L-ascorbique (PAA) sur la surface de la microcellule BDD par application de voltamétrie cyclique dans la gamme du potentiel de $-0,8$ et $0,8$ V, on obtient une électrode modifiée BDD/PAA et avant de commencer les mesures, puis on rince à l'eau désionisée.

IV.B.4 Résultats et discussions

IV.B.4.1 Interaction des ions U (VI) avec la surface modifiée

L'ion uranyle, un acide de Lewis, a une forte affinité pour les groupes donneurs durs. Il est hautement oxophile, et l'addition de celui-ci avec l'acide ascorbique entraîne la formation d'un complexe d'uranyle ascorbate [228]. Ces complexes sont fonction de la concentration du ligand [229]. L'orientation de l'agent PAA est régie par les interactions hydrophobes entre la surface des électrodes BDD (hydrophobe) et la chaîne de l'acide palmitique, exposant des fragments d'acide ascorbique du côté de l'électrolyte. De ce fait, les deux groupes hydroxyles de l'ènediol sont facilement accessibles pour différents ions métalliques, parmi lesquels U(VI), pour former des complexes. Selon les diagrammes de distribution de l'uranium dans des solutions aqueuses à pH 4,3, où l'étape de pré-concentration a été effectuée, les ions U(VI) existent sous forme UO_2^{2+} et UO_2OH^+ [230]. A ce pH, les molécules immobilisées d'acide ascorbique, peuvent être considérées comme déprotonées, étant donné que les atomes d'hydrogène de l'ènediol sont censés être moins acides que celles de l'acide libre. Sur cette base, l'hypothèse de la formation d'un chélate uranyle-ascorbate, illustré sur la figure IV.8, peut être émise. L'ion uranyle peut être coordonné aux groupes hydroxyle du premier ènediol, en présence de deux molécules d'eau, suivant un agencement de quatre liaisons planes perpendiculaires à l'unité axiale O-U-O.

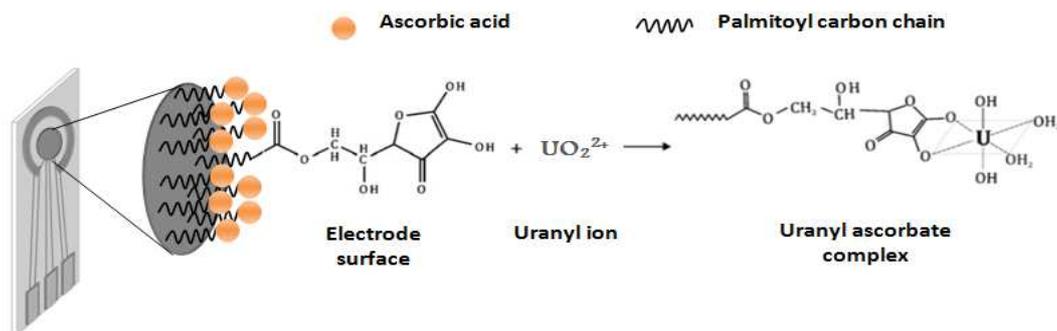


Figure IV.8 : Vue de principe de l'interaction des ions U (VI) avec l'acide 6-O-palmitoyl-L-ascorbique immobilisé.

IV.B.4.2 Optimisation des paramètres

Les paramètres de SWV ont été optimisés : la fenêtre du potentiel, le temps de dépôt et la fréquence, sont respectivement: entre 0,1 à -0,5 V, 20 s et 50 Hz. Le pic de réduction d'U (VI) apparaît à un potentiel -0,281 V. L'intensité du pic augmente avec l'augmentation des concentrations allant jusqu'à 1,22 μA (Figure IV.9).

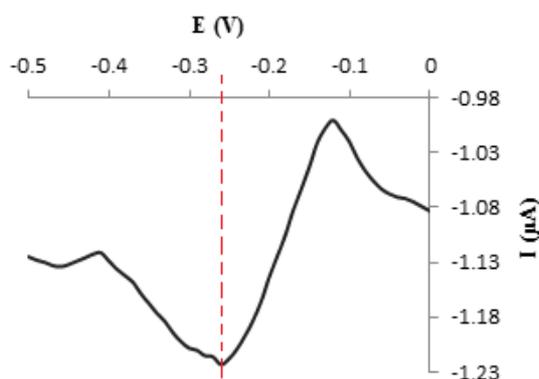


Figure IV.9 : Pic de réduction de U (VI) obtenu par SWV: 20 $\mu\text{g/L}$ de U (VI) dans H_3BO_3 0,1 M à pH 3,4, 5 mM de PAA.

a. Concentration d'acide 6-O-palmitoyl-L-ascorbique (PAA)

L'effet de la concentration de PAA a été examiné sur toute la plage de concentration 5-2 mM pour la détection de l'uranium. Le courant d'U(VI) augmente lorsque la concentration de PAA augmente jusqu'à 5 mM. A cette concentration, l'acide ascorbique a probablement saturé la surface de l'électrode BDD. (Figure IV.10).

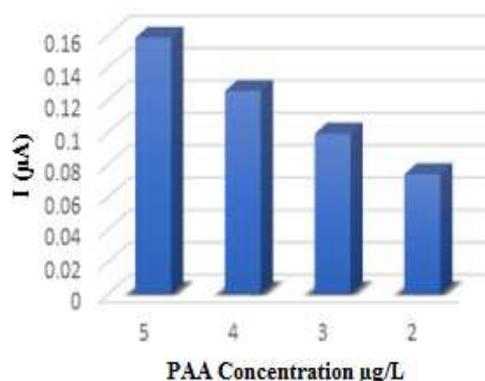


Figure IV.10 : Effet de la concentration du PAA sur la détection de 20 µg/L de U (VI) dans H_3BO_3 0,1 M à pH 3,4.

b. pH de la solution

Une série d'expériences dans H_3BO_3 0,1 M, ont été réalisées pour des valeurs de pH de 2,85, 3,4, 4,30, 5,67 et 7.18. En accord avec des études précédentes [231], la formation du complexe uranyle-ascorbate est favorisée dans la gamme de pH 3,2 à 3,9, et, dans ces conditions, il présente une stabilité maximale pendant environ 24 h. Les histogrammes de la figure IV.11 montrent que la meilleure détection d'U (VI) est en fait obtenue à pH 3,4, ce qui est en accord avec la gamme de stabilité du complexe uranyl-ascorbate.

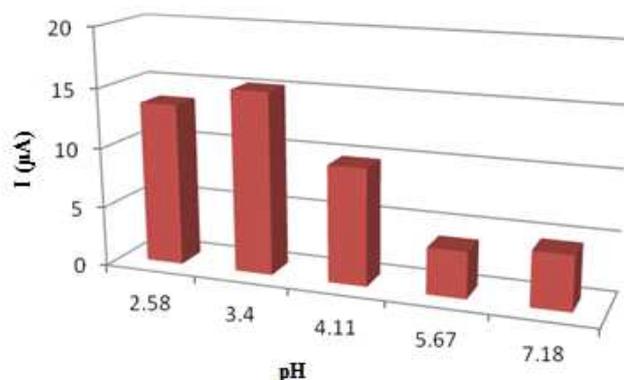


Figure IV.11 : Histogramme représentant l'effet du pH sur le pic de réduction de l'uranium.

IV.B.4.3 Performances analytiques

On utilisant la méthode SWV (temps de dépôt 20s), on a effectué la détection de l'uranium, le pic de réduction apparaît à un potentiel égal à 0,281 V. Les performances analytiques ont été déterminées à partir de courbe d'étalonnage, dans la gamme de concentration 0,2 µg/L à 20 µg/L (figure IV.12) avec une limite de détection de 0,2 µg/L et un coefficient de corrélation $r^2 = 0,9913$, au-delà de cette plage, on aura une saturation de l'électrode.

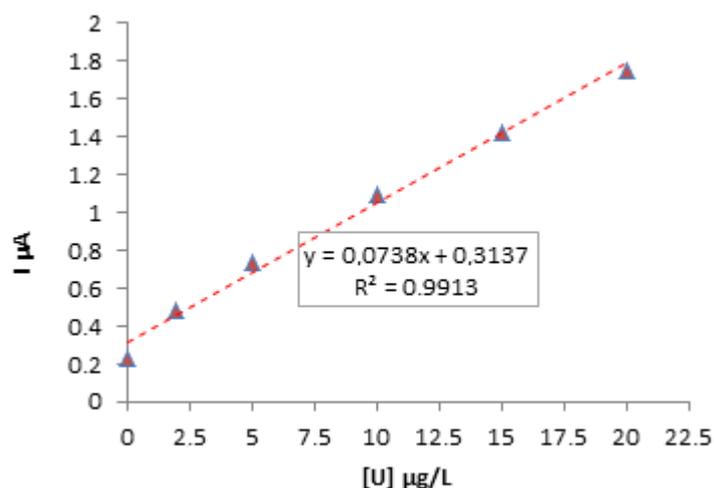


Figure IV.12: courbe d'étalonnage correspondant à la réponse des capteurs BDD/PAA à des concentrations différentes de U (VI).

IV.B.4.4 Taux de recouvrement

Les eaux de rivière et du robinet ont été dopées avec 5 µg/L d'uranium, ils ont été analysés par la méthode SWV. Un taux de recouvrement important a été obtenu pour 5µg/L ou moins : 89 % et 83 %, respectivement pour les eaux du robinet et de rivière.

IV.B.5 Conclusion

Ce travail décrit les capteurs fonctionnels, sur la base d'électrodes BDD dont la surface est modifiée avec un composé insoluble dans l'eau, qui est l'acide 6-O-palmitoyl-L-ascorbique, pour la détermination de l'uranium dans de l'eau. Ces électrodes ont été utilisées avec succès pour la détection d'U (VI) à l'état de traces. Le courant de pic de réduction du complexe de l'uranium apparaît à un potentiel 0,281 V, il est directement proportionnel à la concentration d'uranium dans la plage de 0,2 µg/L à 20 µg/L. La limite de détection est de 0,2 µg/L, plus faible par rapport à d'autres capteurs cités dans la littérature et ce qui est suffisant pour la détection de l'uranium dans les eaux naturelles, compte-tenu des teneurs affichées.

Ces travaux ont été menés en collaboration avec l'Etablissement Français du Sang (EFS) de Montpellier dans le cadre du projet PMD-Chip

IV.C Détection du taux de mauvais repliement des protéines (prion) par voie électrochimique

IV.C.1 Introduction

Dans les dernières décennies, de nouveaux agents pathogènes ont émergé, montrant de propriétés biologiques différentes par rapport à celle que nous avons l'habitude de connaître. Ils sont responsables de maladies telles que la maladie de Creutzfeldt Jakob (MCJ), l'encéphalopathie spongiforme transmissible (TSE), la maladie d'Alzheimer (AD) et la maladie de Parkinson [239] qui sont des maladies neurodégénératives fatales pour l'homme et l'animal [240]. Ils partagent les mêmes propriétés pathogènes : la transformation des protéines normales en protéines mal repliées et agrégées donnant des structures amyloïdes : TSE (PrP^{Sc} dans la tremblante des moutons, PrPSt dans la maladie de Creutzfeldt –Jakob (MCJ), la maladie d'Alzheimer (A β amyloïde) et la maladie de Parkinson (α -synucléine) [241-243]. Un diagnostic précoce de ces maladies nécessite des technologies qui permettent la détection de très faibles quantités de structures amyloïdes [240]. À ce jour, aucun test de diagnostic capable d'identifier ces troubles protéines de mauvais repliement n'est disponible. Le diagnostic précoce de ces maladies nécessite des technologies très sensibles qui permettent la détection de très petites quantités de protéines circulant pathogènes [247]. Comme il y a une grande abondance de la protéine normale dans le sang, ces agrégats de protéines sont à peine détectés. Récemment, des technologies innovantes ont vu le jour dans le domaine du diagnostic. En particulier les combinaisons de la nanotechnologie et de la technologie des laboratoires sur puce sont prometteuses pour mettre au point un essai rapide et efficace, de grande sensibilité et de faible coût. Dans le domaine des technologies de micro-capteurs, les détections électrochimiques de l'activité de la peroxydase de raifort (HRP) est réalisable [248]. Donc, le but de l'étude est de développer un test de diagnostic sensible simple et rapide permettant la détection précoce dans le sang de ces maladies neurodégénératives. Ce nouveau test est basé précisément, sur la combinaison de deux technologies innovantes : un système de détection Multimer (SDM) développé par une équipe coréenne qui peut différencier la protéine anormale à partir de monomères (protéine normale) à l'aide d'anticorps spécifiques et un système de lecture à base de micro-capteurs BDD. Notre premier objectif est de trouver l'association la plus pertinente entre les deux technologies utilisant du sang de moutons infectés.

IV.C.2 Principe de la détection électrochimique de protéines anormales PrP^{Sc} (multimer)

Le principe du système de détection multimer (SDM), développé par le partenaire coréen, est schématisé sur la figure IV.13. Une partie de l'anticorps est greffé sur des billes magnétiques et une autre partie est marquée par l'enzyme HRP¹. Les échantillons PrP^{Sc} (multimer) et PrP^C (monomer) sont tous deux reconnus par l'anticorps. Seul le multimer peut se lier à la fois à plusieurs anticorps comme montré sur la figure IV.13.

¹ horseradish peroxidase

Après incubation, les billes magnétiques sont séparées et l'activité de HRP est détectée en présence de son substrat, le tert-butyl catéchol et du peroxyde d'hydrogène.

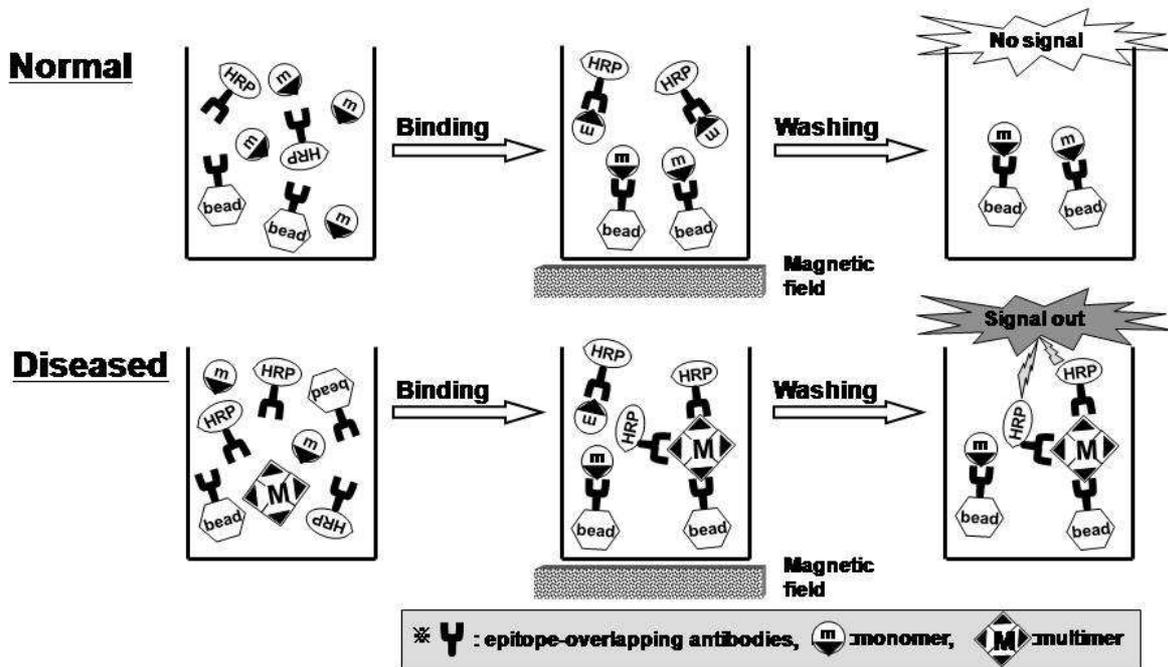


Figure IV.13 : Schéma de la reconnaissance de la protéine anormale de la protéine normale monomère à l'aide d'anticorps spécifiques Ab1 et Ab2

La détection électrochimique de l'activité de l'HRP est basée sur le principe suivant : le Tert-butyl catéchol sera d'abord oxydé en présence de l'HRP et de l' H_2O_2 en o-quinone. Le courant cathodique en raison de la réduction de l'o-quinone sur la surface de micro-électrodes est ensuite mesuré (Figure IV.14).

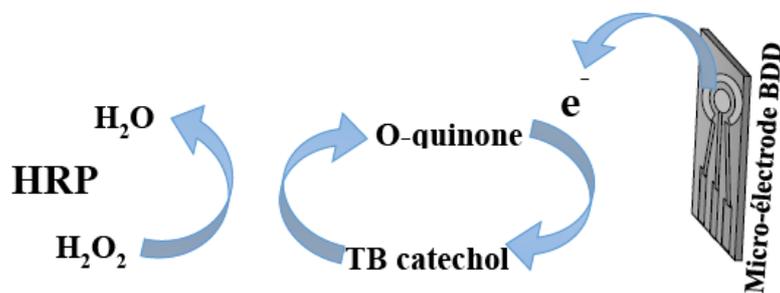


Figure IV.14 : Principe de la mesure électrochimique de l'activité HRP

IV.C.3 Détection électrochimique de l'activité HRP

Avant d'utiliser le système de détection multimer, développés par le partenaire coréen, nous avons fait des tests sur la détection de l'activité de HRP avec des billes magnétiques revêtues d'HRP en les piégeant dans un système microfluidique par un aimant. La détection

électrochimique est effectuée en utilisant une micro-cellule de diamant dopé bore (BDD) (figure III.4) placés en aval des billes piégées.

Après lavage, les solutions de tetrabutyl catéchol avec le peroxyde d'hydrogène peuvent ensuite être injectées (figure IV.15) et le produit de la réaction enzymatique détecté électrochimiquement.

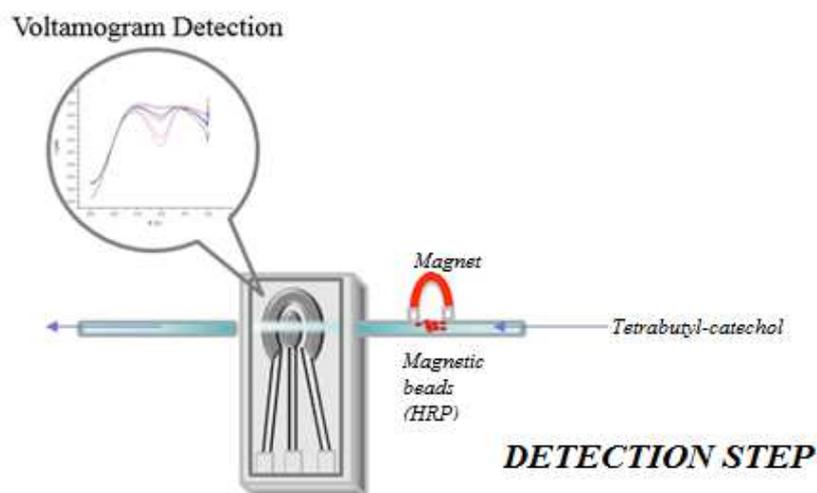


Figure IV.15 : Schéma du système microfluidique pour la détection de l'HRP en immobilisant les billes magnétiques fonctionnalisées dans le micro-canal.

Les avantages de ce microsystème sont l'utilisation d'une très petite quantité de billes magnétiques ainsi que la facilité de recyclage. Après chaque expérience, et retrait de l'aimant, on injecte le PBS du côté de la sortie, les billes magnétiques sont directement rejetées à l'extérieur du système (figure IV.16).

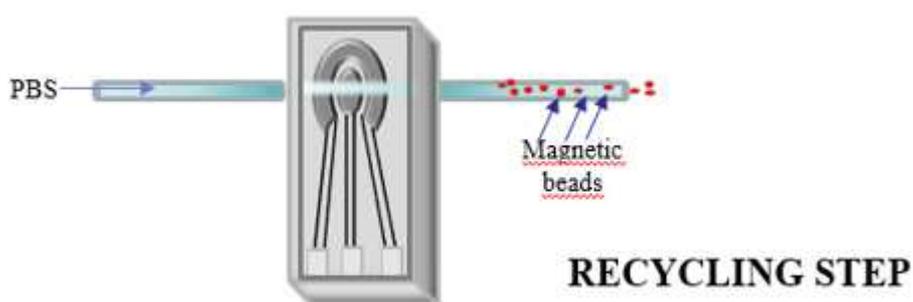


Figure IV.16 : Schéma du système microfluidique après recyclage.

IV.C.4 Résultats et discussions

IV.C.4.1 Effet de la concentration en tétra-butylcatechol sur le signal électrochimique

La concentration du tétra-butylcatechol (TBC) est modifiée en présence du peroxyde d'hydrogène, sur l'électrode nu, et en présence de billes magnétiques fonctionnalisées HRP, tel que présenté sur la figure IV.17. Une courbe SWV (voltamétrie à ondes carrées) est obtenue avec un pic de réduction maximum à -0.2V .

Les conditions expérimentales pour la détection de l'O-quinone, produit de la réaction enzymatique sont les suivants :

- La fenêtre du potentiel varie entre $-0,5$ et $+0,2$ V (SWV) avec une vitesse de balayage égale à $0,1$ V/s, Estep = $0,01$ V, et la fréquence = 25 kHz
- La concentration du tétrabutyle catechol : x mM TBC dilué dans du PBS + 1mM H_2O_2 (solution1).

Les courbes SWV obtenues, en présence de billes magnétiques fonctionnalisées HRP et pour différentes concentrations de tétra-butylcatechol sont présentés sur la figure IV.17. Un pic de réduction à $-0,2$ V est observé. La hauteur de ce pic est maximum pour 1mM de TBC.

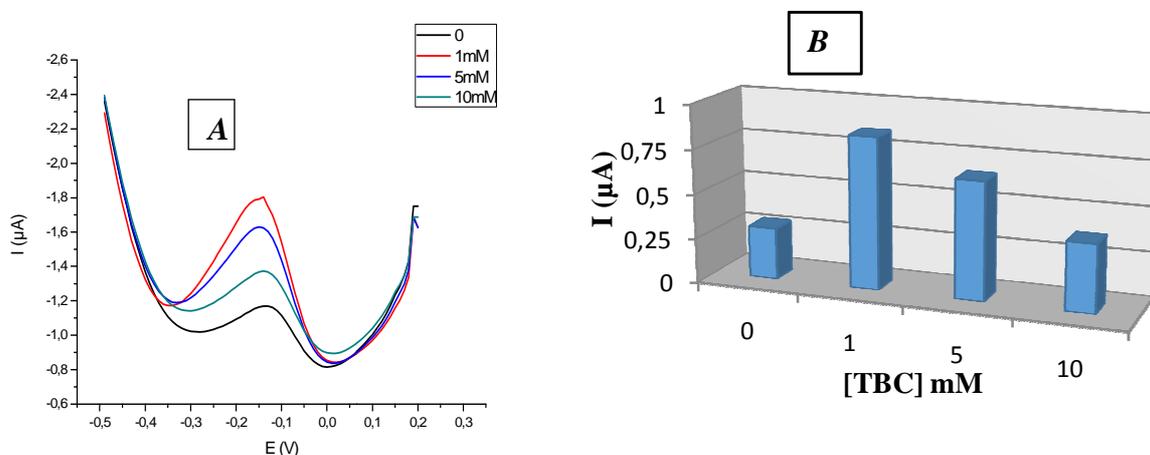


Figure IV.17 : Influence de la concentration du tétra-butylcatechol sur signal de la voltamétrie à ondes carrées en présence des billes fonctionnalisées.

On a ensuite fait varier le rapport des billes fonctionnalisées HRP injectées sur des billes non fonctionnalisées. Les courbes SWV pour différents rapports sont présentés sur la figure IV.18 (A). On constate que l'intensité du maximum du pic varie linéairement avec le rapport.

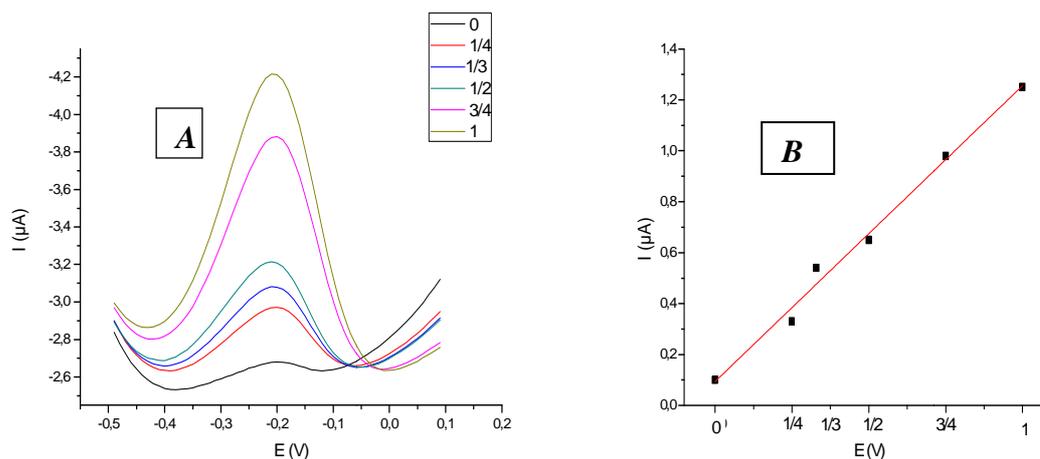


Figure IV.18 : (A). Variation des courbes SWV en fonction de la proportion de billes magnétiques fonctionnalisées HRP.
(B). Relation linéaire entre l'intensité du pic et la proportion de billes magnétiques fonctionnalisées HRP.

IV.C.4.2 Détection sur échantillons réels

Nous avons testé un panel de plasmas de moutons infectés afin de choisir les plasmas donnant des signaux les plus élevés. D'après nos expériences, deux plasmas prélevés de moutons présentant des signes cliniques de la tremblante ont été testés (pos 046 et pos 157), en plus d'un plasma collecté à partir d'un mouton sain en tant que témoin négatif. Dans chaque expérience, chaque échantillon de plasma a été analysé en triplet par la méthode de détection électrochimique (SWV) en utilisant le micro-capteur BDD (moins de $0,2\mu\text{l}$ de la solution a été injectée) et avec le lecteur de chimioluminescence ($2\mu\text{l}$ de la solution sont nécessaires), afin de comparer les deux méthodes (figure IV.19).

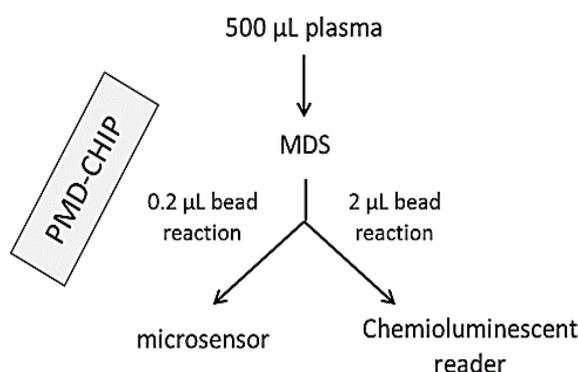


Figure IV.19 : Schéma comparative des deux modes opératoires.

Après plusieurs optimisations, nous avons établi la preuve du concept de la PMD-CHIP : les résultats comparatifs obtenus en détection électrochimique sur le micro-capteur BDD et les signaux en chimioluminescence sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Tableau [IV.1] : Intensité du pic maximum pour les échantillons positifs (046 et 157), l'échantillon négatif et le PBS ont été testés sur l'électrode nue.

<i>Echantillons testés</i>	signal de Chimiluminescence (RLU)	intensité pic [μA]
<i>Tremblante d'ovine Plasma POS 046</i>	34 219	0.100
<i>Plasma de mouton pathologique POS 157</i>	15 533	0.073
<i>Plasma de mouton sain NEG</i>	673	0.044
<i>SUBSTRAT</i>	265	0.018
<i>PBS</i>	-	0.001

D'après le tableau IV.1, le test électrochimique est validé sur les plasmas de moutons infectés. Les signaux pour les échantillons pathologiques sont plus élevés que ceux de l'échantillon sain. De plus, le plasma Pos 046 présente un signal supérieur à celui du plasma Pos 157, ce qui est en accord avec le résultat de chimioluminescence.

IV.C.5 Conclusion

En conclusion, il a été montré que la détection électrochimique dans un système micro-fluidique permet une détection sensible de PrPEST sans amplification préalable. Notre approche PMD-CHIP combine l'immuno-capture de la protéine prion sur des billes magnétiques et une détection électrochimique sensible dans un système micro-fluidique qui peut être facilement réutilisable. Ces résultats préliminaires sont très prometteurs pour ce qui est de la détection du mauvais repliement des protéines dans les échantillons de sang des patients. Les prochaines étapes consisteront à appliquer cette technologie à différents échantillons positifs, y compris des échantillons de précliniques puis d'adapter le système à la détection de la maladie Creutzfeldt- Jakob dans le sang et le plasma.



CHAPITRE V

LES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DES FILMS DE DIAMONDLIKECARBON LA DETECTION DU Pb (II) DANS L'EAU DU ROBINET

*Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme Européen INFULOC
(FP7-No230749)*

V.1 Introduction

La surveillance des niveaux d'ions de plomb dans l'approvisionnement en eau potable est essentielle pour la santé et la sécurité humaines. Les nombreux problèmes de santé associés à l'exposition à des niveaux élevés d'ions plomb sont, en raison de leur bio-accumulation dans les organismes, d'une toxicité élevée et d'une élimination difficile. L'Agence de Protection Environnementale (EPA) estime que 10 à 20 % de l'exposition humaine au plomb pourrait venir de l'eau potable. Les principales sources sont les tuyaux de plomb, les soudures et raccords en laiton ; les sources mineures sont des tuyaux en PVC contenant des stabilisants au plomb [3]. Pour les bébés et les enfants, l'exposition au plomb dans l'eau potable au-dessus de la valeur prescrite par la norme peut entraîner des retards dans le développement physique et mental, avec un léger déficit de l'attention et des capacités d'apprentissage.

Les gens boivent de l'eau contaminée pendant de nombreuses années, ceci pourrait développer des maladies du rein ou de l'hypertension artérielle. L'OMS a fixé une dose hebdomadaire tolérable provisoire de 25 g/kg de poids corporel. Sur la base d'un poids de bébé de 5 kg, une consommation d'eau potable de 0,75 L/jour et une contribution de l'exposition de 50 % de l'eau potable, l'OMS a établi une valeur guide de 10 g/L pour le plomb dans l'eau potable [239, 240].

L'eau potable de Lyon vient des Alpes, via le Rhône. A la sortie des usines, l'eau ne contient aucune trace de plomb, mais elle peut être éventuellement contaminée à partir de matériaux utilisés dans les réseaux d'approvisionnement en eau (vieux tuyaux de plomb). Le réseau de Lyon d'approvisionnement en eau remonte à la moitié du XIXe siècle et certaines parties sont encore en plomb. Depuis plusieurs années, Lyon a lancé un programme de renouvellement des conduites d'eau afin d'atteindre l'objectif d'une concentration maximale en plomb de 10 g/L. Par conséquent, la mesure de la faible teneur en plomb dans l'eau potable est très importante. Il y a différentes méthodes ISO, pour la détermination de faibles niveaux en plomb dans l'eau potable [2]. Ces techniques, présentent plusieurs inconvénients majeurs tel que leur coût élevé, mais surtout, le fait qu'elles permettent seulement les mesures des concentrations en métaux totaux. La voltammétrie est couramment employée pour la détermination de l'ion métallique en raison de sa large plage dynamique linéaire, sa limite de détection. Un avantage supplémentaire de voltammétrie, c'est sa simplicité d'utilisation, l'instrumentation est relativement peu coûteuse et de petite taille, nécessitant une faible puissance, permettant son déploiement sur le terrain.

Nous avons opté pour des électrodes de substitution en DLC (Diamond Like Carbon) (par rapport aux électrodes à gouttes de mercure qui sont généralement utilisées pour ce genre de détection) fournissant des limites de détection comparables ou améliorés. Les propriétés

uniques des électrodes (BDD) ont fait leur succès dans les analyses voltampérométriques des métaux lourds [178]. Cependant, la fabrication de films de diamant exige certaines conditions critiques, par exemple, une température de substrat élevée d'environ 800 °C ou au-dessus, ce qui n'est pas compatible avec la micro-fabrication de réseaux de microélectrodes, en particulier sur des substrats souples. Des micro-électrodes DLC sont chimiquement stables et peuvent atteindre des propriétés physiques et mécaniques excellentes. Le DLC est un carbone non cristallin présentant généralement une structure amorphe avec une fraction diamant (liaisons sp^3) qui peut être élevée. Il est aussi appelé carbone amorphe (a-C) ou carbone amorphe hydrogéné (a-C : H) en fonction de la présence d'hydrogène dans les films. En général, les films minces de DLC avec une large configuration sp^3 peuvent être préparés par arc cathodique filtré sous vide, dépôt par laser pulsé (PLD), ou par dépôt par canon ionique sélectionné par masse [241]. D'autre part, le carbone amorphe hydrogéné avec une configuration sp^2 est généralement obtenu par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [242]. L'originalité de ce travail est basée sur la combinaison d'électrodes sérigraphiées à surface active en DLC réalisées par pulvérisation cathodique et utilisées pour la détection des métaux lourds à très faibles concentrations dans de faibles volumes et avec un temps de dépôt court. La nouvelle technologie de dépôt de DLC qui est combinée à des couches sérigraphiées de DLC permet la détection à faible coût et avec de larges applications pratiques. Dans cette étude, la technique volta-ampérométrique à redissolution anodique (DPASV), qui est rapide, simple, sélective et peu coûteuse a été utilisée pour déterminer les ions de plomb dans un échantillon d'eau du robinet.

V.2 Fabrication des électrodes sérigraphiées en DLC

Les microélectrodes sérigraphiées (SPE) sont produites par BVT Technologies (figure V.1), elles sont composées de trois électrodes, déposées sur un support céramique en alumine de dimensions $25,7 \times 4,26$ mm et d'épaisseur 0,63 mm. L'électrode auxiliaire et l'électrode de travail sont des électrodes de platine, l'électrode de référence est une électrode d'argent. L'image MEB présentée dans la figure V.2 montre la structure de base de platine, qui est préparée par frittage des grains de Pt de diamètre 50-500 nm.

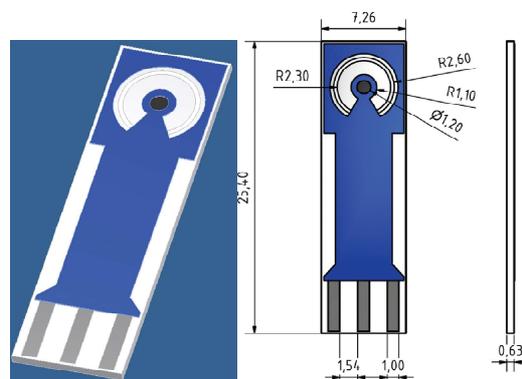


Figure V.1 : Capteur DLC comprenant une électrode de travail (Pt), une contre-électrode (Pt) et une électrode de référence (Ag/AgCl).

Le capteur utilisé ici est appelé AC1.W2-DLC.RS. La couche DLC dopée au bore, à l'azote et à l'hydrogène a été déposée en utilisant une cible de carbone, par pulvérisation magnétron réactive, technique largement utilisée pour la production de revêtements DLC modifiés, qui présentent un faible coefficient de frottement, une haute dureté et une résistance à l'usure, utilisés comme films de protection. Des couches adhérentes et chimiquement stables ont été obtenues avec le système commercial de pulvérisation magnétron assisté par radio-fréquence Z550 (Leybold-Heraeus).

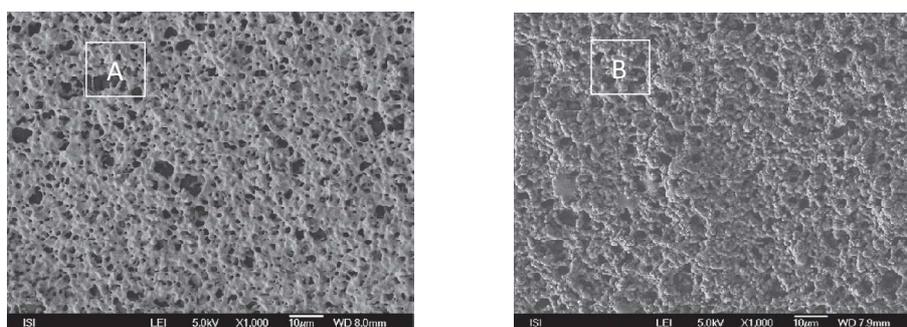


Figure V.2 : *La microstructure de la surface des capteurs électrochimiques en platine fritté (A) et avec la couche déposée de type DLC (B).
Observé par microscope électronique à balayage (Jeol JSM 6700F).*

Ces capteurs électrochimiques ont été d'abord nettoyés par plasma (2 minutes) dans une décharge d'argon à 300 W. Avant le dépôt, les électrodes étaient nettoyées à l'argon pendant 5 minutes, avec une puissance r.f de 500 W et une pression de 0,30 Pa suivi par une pré-pulvérisation par un mélange d'argon, d'azote et d'hydrogène respectivement à 0,15 Pa, 0,10 Pa et 0,03 Pa. Pour le dépôt, la pression de l'argon, de l'azote et de l'hydrogène était respectivement : 0,15 Pa, 0,10 Pa et 0,03 Pa. Le revêtement a été obtenu en 60 min sur un support tournant (4 rotations par minute).

L'image MEB de la couche de DLC déposée est présentée sur la figure V.2 (B). Il en résulte une structure extrêmement active et complexe. Cette structure augmente la sensibilité du capteur. L'épaisseur de la couche de DLC a été mesurée sur l'échantillon de silicium qui a été placé dans la chambre au cours du dépôt de DLC. Une épaisseur totale du revêtement composite de 0,657 micromètre a été évaluée par le profilomètre Taylor-Hobson.

V.3 Préparation des échantillons

La courbe d'étalonnage du Pb (II) a été obtenue par dilution de la solution étalon dans un tampon couvrant la gamme de linéarité prévue (Figure V.4). Selon la norme ISO 15839:2003, la limite de détection (LD) a été déterminée par la valeur moyenne du blanc plus 3 fois l'écart-type du signal voltammétrique (courant de crête). Diviser le signal minimum détectable par la pente de la courbe d'étalonnage permet d'obtenir la concentration minimale détectable ou de la limite de détection. Les échantillons d'eau du robinet ont été recueillis dans notre laboratoire de recherche pour la détermination du plomb. Un échantillon d'eau a été préparé comme suit : 9 ml d'eau de robinet + 1 ml de tampon citrate à 0,1 mol/L à pH=2. Sans dégazage ou agitation, l'eau du robinet a été directement dopée par ajouts successifs de 10 μ L

de solution Pb à 1 mg/L. Nous avons appliqué un potentiel de -1,5 mV et un temps de dépôt de 5 s. Le pic du Pb (II) apparaît à un potentiel égal -0,876 V.

Afin de comparer nos résultats avec ceux d'une méthode d'analyse standard, les échantillons d'eau de notre laboratoire ont été analysés par ICP-MS. Ces échantillons ont été acidifiés avec 5% de HNO₃ ultra pur et de l'yttrium a été ajouté comme étalon interne. L'appareil Thermo Electron plasma inductif couplé à la spectrométrie de masse (ICP-MS) est capable de détecter les métaux à des concentrations aussi faibles que la partie par billion (ppt).

V.4 Résultats et discussion

V.4.1 Caractérisation électrochimique

Comme il a été mentionné dans les chapitres précédents, la fenêtre de potentiel de travail est une propriété importante pour la DPASV car il va définir les ions métalliques qui peuvent être détectés. Pour les études électrochimiques, les électrodes DLC ont d'abord été cyclés dans une solution d'électrolyte de base donnant une fenêtre de potentiel de travail à entre -1,5 V et +1,5 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. Avant chaque expérience, une caractérisation de l'électrode de DLC est obligatoire; cela se fait par voltamétrie cyclique dans une gamme de potentiel -1 à 1 V. La figure V.3 montre le voltammogramme obtenu en ferro/ferricyanure (10 mM) à vitesse de balayage 0,1 V/s. Une valeur $\Delta E_p = 375$ mV a été obtenue, ce qui indique une réaction d'oxydoréduction semi-réversible à la surface de l'électrode, avec un rapport de courant, I_{pred}/I_{pox} égal à 1,2. Ces valeurs montrent une réversibilité plus élevée, par rapport au DLC déposé par PLD [243].

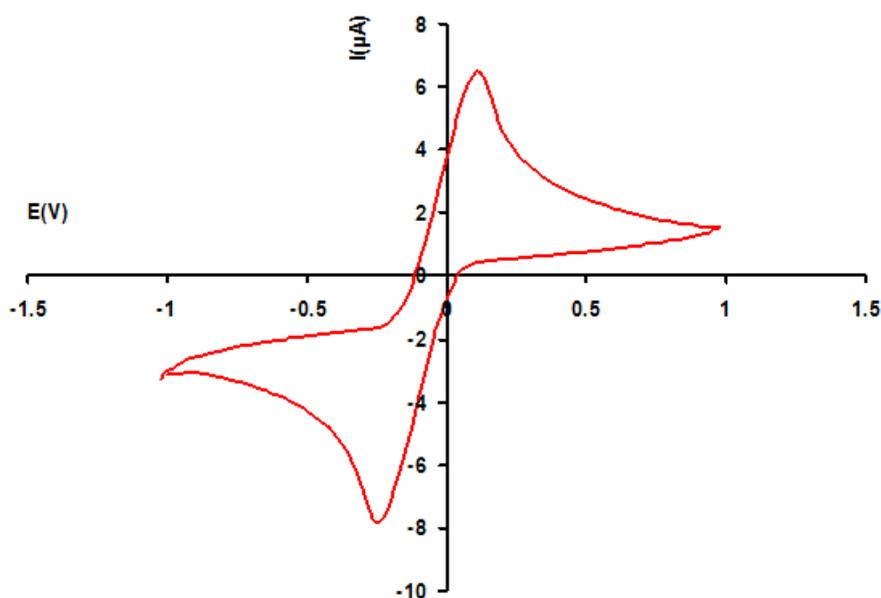


Figure V.3 : Voltammogramme cyclique dans la solution tampon (PBS 10 mM, pH 7,4 avec 10 mM ferro/ferricyanure) avec une vitesse de 0,1 V/s à balayage.

V.4.2 Détection des ions Pb (II) par DPASV

Avant les expériences, les micro-cellules DLC ont été activées par voltampérométrie cyclique en milieu HNO_3 0,1 M. La DPASV a été utilisée pour toutes les mesures électrochimiques. Les mesures ont été réalisées dans le citrate de potassium 0,1 M / HCl.

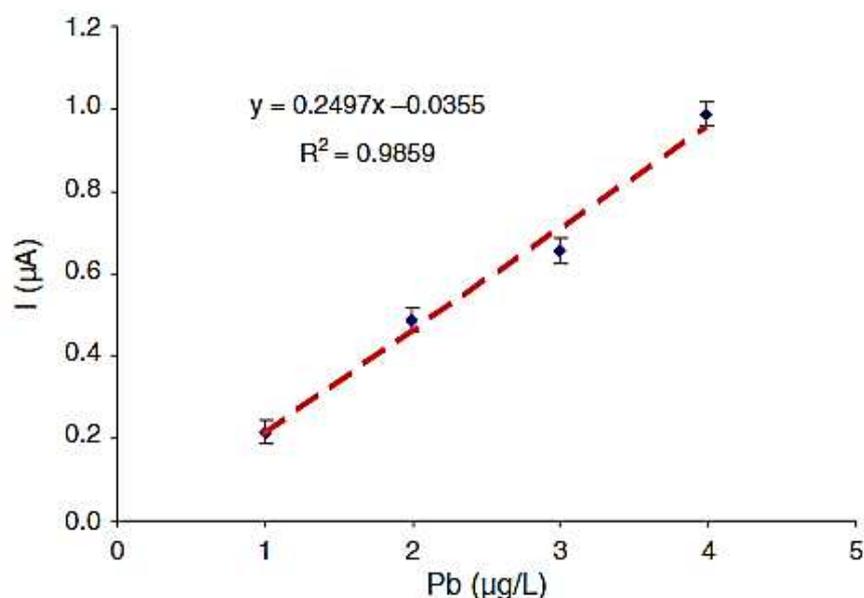


Figure V.4 : Courbes d'étalonnage pour les ions $[\text{Pb}^{2+}]$ (dans le tampon citrate de potassium 0,1 M à pH 2)

Les conditions de mesures ont été choisies comme suit : le potentiel de dépôt ainsi que le temps de dépôt ont été optimisés à -1,5V et 5s ; la fenêtre de potentiel est de -1,5 à 0,5V, l'amplitude 0,05 s et la vitesse de balayage de 0,07 V/s. Dans ces conditions nous avons pu tracer une courbe d'étalonnage (figure V.4). Le modèle de linéarité a été validé et la limite de détection obtenue pour le plomb, est de 110 ng/L, inférieure à 1,1 $\mu\text{g/L}$ précédemment obtenue avec les microcellules BDD [244].

V.4.3 Détermination du plomb dans des échantillons d'eau du robinet

Dans cette étude, la concentration du plomb dans l'eau du robinet a été déterminée avec succès par la technique DPASV. La figure V.5, montre les voltammogrammes DPASV de plomb obtenu à partir de la technique des ajouts dosés.

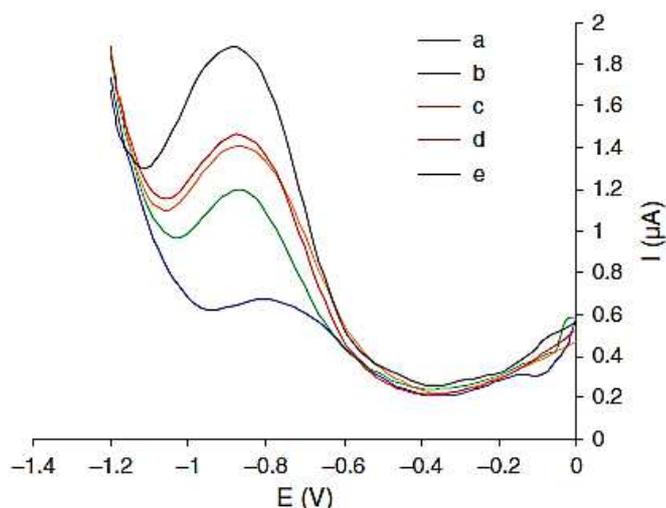


Figure V.5 : Voltammogrammes DPASV des ions $[Pb^{2+}]$ obtenus avec la technique des ajouts dosés. a: 1 ml de tampon citrate+9 ml d'eau du robinet; b: a+ $1 \mu g L^{-1}$ de la solution Pb; c: b+ $1 \mu g L^{-1}$ de Pb; d: c+ $1 \mu g L^{-1}$ de Pb et e: d+ $1 g L^{-1}$ de Pb.

La sensibilité de détection a été obtenue par la méthode des ajouts dosés et la concentration du métal dans l'eau du robinet a été calculée par extrapolation (Figure V.6).

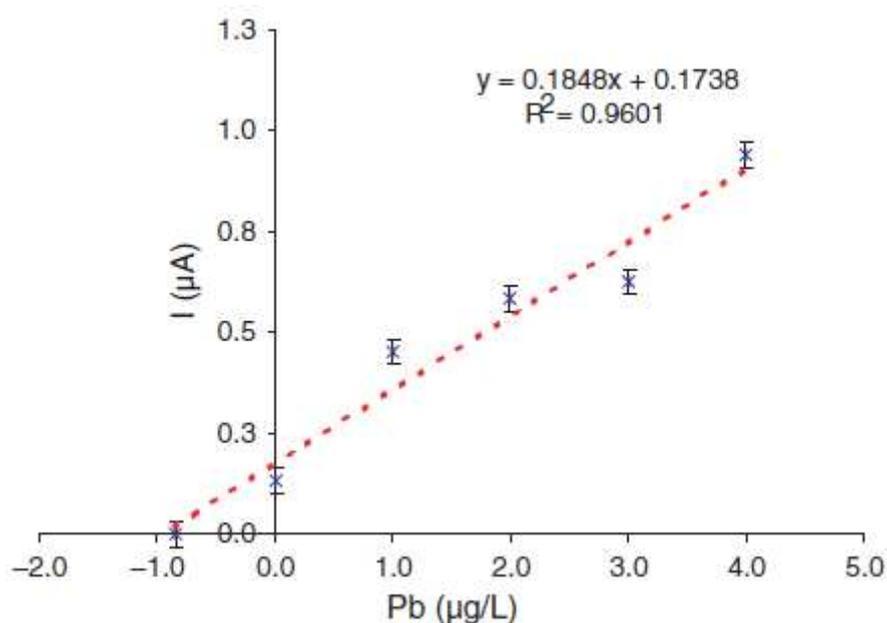


Figure V.6 : Courbe d'étalonnage de $[Pb^{2+}]$ (en $\mu g/L$) obtenu à partir de la méthode des ajouts dosés par la technique de DPASV)

Comme on peut le voir sur la figure 6, le maximum du pic d'oxydation du plomb augmente par l'addition de solution d'étalon. En outre, pour augmenter la sensibilité, la valeur de pH a été optimisée à 2. Dans ces conditions, la concentration de Pb (II) dans l'eau du robinet de Lyon s'est révélée être égale à $0,85 \pm 0,05 \mu g/L$. Cette valeur est inférieure aux valeurs limites proposées par l'OMS (tableau V.1). [239].

Tableau [V.1] : Valeurs données par l'Organisation Mondiale de la Santé concernant la qualité de l'eau potable et les teneurs de références

<i>Métal</i>	OMS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
<i>Plomb</i>	10
<i>Cadmium</i>	3
<i>Mercure</i>	Inorganique : 6
<i>Nickel</i>	70
<i>Cuivre</i>	2000
<i>Fer</i>	Aucune valeur indiquée

En outre, la faible concentration de plomb (II) trouvée dans l'eau potable de Lyon, prouve la bonne qualité de l'eau, selon la directive européenne sur l'eau potable, [240] probablement due à une rénovation de conduites d'eau potable faite ces deux dernières décennies. Pour la comparaison avec une méthode d'analyse standard, ICP-MS, trois échantillons d'eau du robinet de notre laboratoire ont été analysés. La concentration moyenne des trois échantillons est égale à 0,86 $\mu\text{g/L}$, ce qui est tout à fait le résultat obtenu avec la technique électrochimique. Le dosage du plomb par la DPASV pourrait être perturbé par le cuivre et le zinc dans les échantillons analysés. Diverses solutions analytiques pour surmonter ces problèmes sont possibles [245]. Dans nos conditions expérimentales, les déterminations du Pb (II) n'ont pas été perturbées, les concentrations de zinc et de cuivre étant très faibles.

V.5 Conclusion

Dans ce travail, les conditions les plus appropriées ont été fixées afin de déterminer la quantité de plomb dans l'eau du robinet utilisant la technique DPASV sur une électrode de DLC nu. Les électrodes (AC1.W2-DLC.RS) ont été préparées par une nouvelle méthode qui combine deux méthodes (sérigraphie et pulvérisation). Cette méthode réduit les coûts de production et permet de produire les couches DLC comme partie active des capteurs électrochimiques. De tels capteurs peuvent être utilisés dans des analyses de routine. Dans nos conditions de travail, la teneur en plomb dans l'eau du robinet a été correctement déterminée par la technique de redissolution anodique, par la méthode des ajouts dosés et validée par ICP-MS, cela répond parfaitement aux exigences de la directive cadre européenne sur l'eau.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

L'objectif général de ce travail était la conception et le développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des polluants dans les eaux tels que les métaux lourds et les métalloïdes (uranium) dans l'environnement, ces capteurs étant ensuite appliqués à la détection de biomarqueurs (prion).

Nous avons dans une première partie optimisé les paramètres électrochimiques pour une meilleure détection, et obtenues par micro-usinage laser mis en œuvre un protocole de nettoyage propre à ces microcellules BDD. Ainsi nous avons pu montré au cours de ce travail que ces microcellules permettent la détection simultanée de métaux lourds dans l'eau à des concentrations assez basses, Cd (20nM), Ni (38nM), Pb (11nM) et Hg (0,55nM) dans le citrate de potassium 0,1 M / HCl, à pH 2, répondant ainsi à la demande de la directive cadre européenne sur l'eau. Nous avons testé une nouvelle langue électronique réalisée à base de ces microcellules BDD, couplée aux méthodes statistiques (ACP) afin de créer un outil capable de contrôler les différents stades de traitement des eaux usées, les résultats obtenus ont été très satisfaisants, l'identification à montré que la langue électronique a pu reconnaître l'ensemble des métaux présents dans les eaux.

La seconde partie de ce manuscrit, est consacrée à la détermination du facteur de concentration de Pb qui a été effectuée en utilisant la technique DPASV sur une microcellule BDD directement dans la phase d'extraction à base de liquide ionique (RTIL) : Butyl-1-méthylpyrrolidinium bis (trifluorométhanesulfonyl)imide ([Bmpyr]-NTf₂) contenant un agent complexant : l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Il a été montré que le TOPO peut améliorer le facteur de concentration et la détection, directement dans le RTIL, la plus faible concentration de la phase aqueuse initiale pouvant être détecté est de 33 ng/L. L'efficacité de l'extraction pourrait être fortement améliorée si elle était effectuée dans un système microfluidique. Ce procédé de concentration/détection pourra alors être appliqué à la détection de métaux dans des échantillons d'eaux réelles.

La détection de l'uranium dans les eaux de rivière a également été réalisée. Nous avons optimisé tout d'abord la concentration de l'acide 6-O-palmitoyl-l-ascorbique en effectuant une électrodéposition par voltamétrie cyclique. Nous avons fait varier la concentration de l'ion uranyle sur la surface en utilisant la technique des ondes carrées pour la détection, qui est une technique bien plus précise que la DPASV pour ce cas, nous avons obtenu une limite de détection égale 0.5µg/L, inférieure à celle trouvée dans la littérature.

Il a été montré que la détection électrochimique dans un système micro-fluidique permet une détection sensible de PrPEST sans amplification préalable. Les résultats

CONCLUSION GENERALE

préliminaires sont très prometteurs pour ce qui est de la détection du mauvais repliement des protéines dans les échantillons de sang des patients. Les prochaines étapes consisteront à appliquer cette technologie à différents échantillons positifs puis d'adapter le système à la détection de la maladie Creutzfeldt- Jakob chez l'homme.

En utilisant un autre matériau carboné préparé à plus basse température (DLC), et en choisissant les conditions les plus appropriées nous avons pu déterminer de très faible concentration de plomb dans l'eau du robinet. La teneur en plomb dans l'eau du robinet a été correctement déterminée par la technique à redissolution anodique, par la méthode des ajouts dosés et validée par ICP-MS, cela répond parfaitement aux exigences de la directive-cadre européenne sur l'eau.

En conclusion, les techniques abordées dans cette thèse pour le développement des capteurs et biocapteurs, devront permettre des gains de temps et de réactifs, donc de diminuer les coûts dans de nombreux travaux de laboratoires (diagnostic, études d'affinité, screening d'antibiotiques....) et de trouver des applications dans les domaines du biomédical, du pharmaceutique, de l'agroalimentaire et de l'environnement.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------	---

CHAPITRE I LES METAUX LOURDS ET LES CAPTEURS/BIOCAPTEURS

I.A	Les métaux lourds et leurs effets dans l'environnement	3
I.A.1	Généralités sur les métaux lourds	3
I.A.1.1	Préambule : considération sur l'utilisation des termes « métaux lourds »	3
I.A.1.2	Rappels généraux sur les métaux lourds	3
I.A.1.3	Influence des métaux lourds dans l'environnement et Leurs effets biologiques	4
I.A.1.4	Origine et distribution des métaux lourds	5
I.A.1.5	Influence du pH	6
I.A.1.6	Influence du potentiel redox E_h	6
I.A.1.7	Influence des anions	7
I.A.2	Généralités sur les métaux utilisés	7
I.A.2.1	Le mercure	7
I.A.2.2	Le plomb	9
I.A.2.3	Le cadmium	11
I.A.2.4	Le Nickel	13
I.B	Les capteurs chimiques/biocapteurs	17
I.B.1	Généralités sur les capteurs	17
I.B.1.1	Définition	17
I.B.1.2	Structure d'un capteur	17
I.B.1.3	Grandeurs d'influence	18
I.B.1.4	Paramètres caractéristiques des capteurs	18
I.B.2	Principe des capteurs chimiques	22
I.B.2.1	Différents types d'interaction entre l'espèce chimique et la partie sensible du capteur chimique	22

SOMMAIRE

I.B.2.2	Différents types de transducteurs électrochimiques utilisés dans la conception des capteurs chimiques	23
I.B.3	Les biocapteurs	25
I.B.3.1	Définition et domaine d'application	25
I.B.3.2	Généralités	26
I.B.3.3	Historique	26
I.B.3.4	Classification	27
I.B.3.5	Le biorécepteur	27
I.B.3.6	Classification des biocapteurs selon le type de biorécepteur	28
I.C	Conclusion	30

CHAPITRE II

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.A	Introduction	31
II.B	Rappels bibliographiques sur les électrodes de Diamant	31
II.B.1	Le Matériau Diamant – Généralités	31
II.B.2	Propriétés du diamant	33
II.B.3	Synthèse du diamant	34
II.B.4	Types de conductance des matériaux diamant et leur préparation	36
II.B.4.1	Dopants donneurs	36
II.B.4.2	Dopants accepteurs	36
II.B.5	Les techniques de dopage	36
II.B.5.1	Le dopage par diffusion	37
II.B.5.2	Le dopage par implantation ionique	37
II.B.5.3	La méthode CIRA	38
II.B.5.4	Implantation par CVD	38
II.B.5.5	Recuit HPHT	39
II.C	Les techniques voltamétriques	41
II.C.1	Définition	41

SOMMAIRE

II.C.2	La voltampérométrie cyclique	41
II.C.3	Intérêt des techniques pulsées	45
II.C.4	Voltamétrie à impulsion différentielle	45
II.C.5	Principe de la voltampérométrie à ondes carrées	46
II.C.6	Voltamétrie à redissolution anodique	46
II.D	Les liquides ioniques	48
II.D.1	Définition, catégories et historique	48
II.D.2	Propriétés du liquide ionique	50
II.D.2.1	Propriétés physico-chimiques	50
II.D.2.2	Propriétés thermiques	51
II.D.2.3	Propriétés électrochimiques	53
II.D.3	Applications	53
II.E	Conclusion	54

CHAPITRE III

ELABORATION DE NOUVELLES MICROCELLULES BDD MICRO-USINEES PAR LASER FEMTO SECONDE

III.A	Elaboration de nouvelles microcellules BDD micro-usinées pour la détermination des métaux lourds	55
III.A.1	Introduction	55
III.A.2	Les caractéristiques des électrodes BDD	57
III.A.3	Matériels et méthodes	57
III.A.3.1	Micro-fabrication de la microcellule BDD	57
III.A.3.2	Les avantages de cette technique	58
III.A.3.3	Méthode de mesure électrochimique	59
III.A.3.4	Préparation de la microcellule BDD et conditions de mesures	60
III.A.4	Caractérisation de la microcellule BDD	61
III.A.4.1	Caractérisation morphologique des Microcellules BDD	61

SOMMAIRE

III.A.4.2	Caractérisation électrochimique des Microcellules BDD	62
III.A.5	Résultats et discussions	63
III.A.5.1	Optimisation des conditions de détection : Effet du pH	63
III.A.5.2	Optimisation des conditions de détection : courbes de calibration	64
III.A.5.3	Choix des concentrations des quatre métaux choisis	65
III.A.5.4	Détection simultanée des métaux	66
III.B	Analyse des eaux de rejets domestiques et hospitaliers et l'eau du Rhône, par une langue électronique basée sur une microcellule BDD	67
III.B.1	Analyse des eaux de rejets domestiques et hospitaliers	67
III.B.1.1	Objectif de l'étude	67
III.B.1.2	Méthode de reconnaissance de forme utilisée : ACP	67
III.B.1.3	Origine des eaux de rejets	67
III.B.1.4	Résultats et discussions	68
III.B.2	Analyse de l'eau du Rhône (réelle et synthétique)	70
III.B.2.1	Caractérisation de l'eau du fleuve du Rhône	70
III.B.2.2	Préparation des échantillons	71
III.B.2.3	Résultats et discussions	72
III.C	Conclusion	76

CHAPITRE IV

BDD ET AUTRES DETECTIONS

IV.A	Détection du plomb dans le liquide ionique et détermination du facteur de concentration après son extraction	78
IV.A.1	Introduction	78
IV.A.2	Conditions de mesures	79
IV.A.3	Conditions d'extraction	79
IV.A.4	Calculs	79
IV.A.5	Résultats et discussion	80
IV.A.5.1	Détection DPASV du plomb dans le RTIL	80

SOMMAIRE

IV.A.5.2	Extraction du plomb dans RTIL	82
IV.A.6	Conclusion	84
IV.B	Microcellules BDD modifiées par électrodéposition de l'acide 6-O-palmitoyl-L-ascorbique pour la détection de l'uranium	85
IV.B.1	Introduction	85
IV.B.2	Mesures électrochimiques	86
IV.B.3	Préparation des échantillons et analyse de l'uranium	86
IV.B.4	Résultats et discussions	86
IV.B.4.1	Interaction des ions U (VI) avec la surface modifiée	86
IV.B.4.2	Optimisation des paramètres	87
IV.B.4.3	Performances analytiques	88
IV.B.4.4	Taux de recouvrement	89
IV.B.5	Conclusion	89
IV.C	Détection du taux de mauvais repliement des protéines (prion) par voie électrochimique	90
IV.C.1	Introduction	90
IV.C.2	Principe de la détection électrochimique de protéines anormales PrP ^{sc} (multimer)	90
IV.C.3	Détection électrochimique de l'activité HRP	91
IV.C.4	Résultats et discussions	92
IV.C.4.1	Effet de la concentration en tétra-butylcatechol sur le signal électrochimique	92
IV.C.4.2	Détection sur échantillons réels	93
IV.C.5	Conclusion	95

CHAPITRE V

LES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DES FILMS DE DIAMOND LIKE CARBON LA DETECTION DU Pb (II) DANS L'EAU DU ROBINET

V.1	Introduction	96
V.2	Fabrication des électrodes sérigraphiées en DLC	97

SOMMAIRE

V.3	Préparation des échantillons	98
V.4	Résultats et discussion	99
V.4.1	Caractérisation électrochimique	99
V.4.2	Détection des ions Pb (II) par DPASV	100
V.4.3	Détection des ions Pb (II) par DPASV	100
V.5	Conclusion	102
	Conclusion générale	103