



Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2018

Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Elaboration de nouveaux capteurs à base d'ionophores sélectifs pour la détection des métaux lourds dans l'eau

Option :
Génie Chimique

Par

MECHERI Nacira

(Ingénieur d'état en Génie Chimique, Magister en Génie chimique)

DIRECTEUR DE THESE : **BENOUNIS Messaoud** Professeur Université de **KHENCHELA**

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	DERRADJI .A. FAWZI	Professeur	Université d'Annaba
CO-DIRECTEUR:	KHERRAT ROCHDI	Professeur	Université d'Annaba
EXAMINATEURS :	CHIKHI MUSTAPHA	Professeur	Université de Constantine
	BEICHA ABDELLAH	Professeur	Université de Khenchela
	FRIHI DJAMEL	M.C.A	Université de Guelma
	ZOUGAR SAIDA (Invité)	M.C.A	Université d'Annaba

ملخص

هذا العمل يندرج في إطار تطوير جهاز استشعار او لاقط جديد أمبيروميتريك (ampérométrie) و هذا على أساس (بولي الاثيلين جلايكول) polyéthylène glycol (PEG) لاختبار وتشغيل قطب كهربائي من نوع البلاتين. والهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو دراسة إمكانية تطوير لاقط قادر على الكشف عن أيونات الحديد في الماء الحقيقي .

بهدف تصميم و إعداد لواقط (capteurs) كهروكيميائية جديدة و بالتحديد لواقط تمكننا من كشف شوارد الحديد في وسط مائي. ؛ حيث تثبت مادة الايثر التاجي بنزو-18-كراون-6 (كتلتها 2: مغ) في غشاء بلاستيكي PVC (29مغ) و إضافة المضافة (كتلتها 2: مغ) TBATPB مع تغيير نوع اللدائن بالنسبة لكل لاقط (67 مغ-2) Nitrophényl octyl éther (NPOE), di-n-octyl phtalate, bis (2-éthylhexyl) sébaçate, polyéthylène glycol (PEG)؛ الذائبة في 5 مل THF الكل يوضع فوق سطح قطب كهربائي (électrode) من البلاتين.

في الجزء الثاني من هذا العمل قمنا بإدماج ثلاثة مواد الزيوليت (Faujasite FAU), Chabasite, ZSM-5) (2مغ) من الغشاء ذو قيمة الحساسية العالية مع ملدن PEG و كذلك تمت دراسة انتقائية الحديد (Fe) باستخدام تقنية الموجة مربع فولتامتري لأفضل الأغشية (membranes) .

أما بالنسبة لقطب الكهربائي من البلاتين؛ فالنتائج المتحصل عليها ان اللاقط المنجز أعطى مجموعة خطية واسعة ما بين 10^{-9} مول/ل و 10^{-4} مول/ل لدراسة انتقائية الحديد Fe مع أدنى حد للكشف بقيمة 10^{-10} مول/ل وقيمة الحساسية قدرت ب 8,58 ميكرو أمبير /مول. 10^{-1} .

وقد تبين من خلال الدراسة ان طبيعة هذه المعقدات عبارة عن ترابط الكترولستاتيكي ما بين الايون الموجب لملح الفلز ملح الحديد الثلاثي $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. وذرات الاكسجين الستة في حلقة الايثر التاجي بنزو--18-كراون-6. و كذلك تمت دراسة انتقائية هذا اللاقط في حضور شوارد Ni (II), Al (III), Zn (III), Cd (II), Gd(II) . Cu (II)

في الأخير أعطى اللاقط المنجز كفاءة أفضل لاقط كهروكيميائي للكشف عن أيونات الحديد في عينات المياه الحقيقية من محطة ضغط وإعادة ضخ الغاز بالمنطقة الشمالية الجديدة للمركب الصناعي نايلي عبد الحليم شمال حاسي مسعود، مجمع سوناطراك بالجزائر .

الكلمات المفتاحية

جهاز استشعار أمبيروميتريك، الحديد (III)، قطب كهربائي (électrode) من البلاتين ، البولي إيثيلين جلايكول (بيج)، الايثر التاجي بنزو-18-كراون-6، غشاء البوليمر.

Ce travail propose le développement d'un nouveau capteur ampérométrique à base de poly (éthylène glycol) pour tester et caractériser la nouvelle électrode sélective modifiée en platine. L'objectif principal de cette présente étude est d'étudier la possibilité d'élaborer un capteur capable de détecter les ions de fer dans l'eau réelle.

Ce travail propose à tester et caractériser plusieurs membranes polymériques par voltampérométrie cyclique et par voltampérométrie en onde carrée afin de varier la nature des plastifiants (2-Nitrophényl octyl éther (NPOE), di-n-octyl phtalate, bis (2-éthylhexyl) sébaçate, Le polyéthylène glycol (PEG). Avec (2 mg) Benzo-18-crown-6 PVC (29 mg) et (2 mg) d additive TBATPB dissous dans 5 ml du THF.

Nous avons évalué la possibilité d'utiliser l'éther couronne et trois zéolithes ionophores (Faujasite FAU), Chabasite, ZSM-5) comme nouveaux matériaux pour la détermination sélective de Fe (III) en utilisant la voltampérométrie à onde carrée (SWV) pour les meilleures membranes.

Les résultats ont démontré que l'électrode de platine modifiée présente une dépendance linéaire du signal ampérométrique avec une large gamme linéaire de 10^{-9} à 10^{-4} mol L⁻¹ pour la détermination du fer, révélant une limite de détection de 10^{-10} mol.L⁻¹ et une sensibilité ampérométrique de 58,58 uA / mol.L⁻¹. Nous remarquons que lorsque l'éther couronne et trois ionophores Zeolites ont été utilisés, comme un nouveau matériau de détection pour le fer avec la membrane plastifiée avec du PEG, les résultats attendus sont fortement prouvés. L'étude a révélé que la nature de ces complexes est une liaison électrostatique entre l'ion positif du sel métallique et le Fe (NO₃)₃.9H₂O et les atomes d'oxygène dans les six épisodes d'éther Benzo-18-crown-6 L'électrode de platine modifiée a montré une sélectivité élevée pour le Fe (III) lorsque les ions de métaux lourds tels que Ni (II), Al (III), Zn (III), Cd (II), Gd (II), Cu (II) étaient présents.

L'utilité de la méthode et l'efficacité du meilleur capteur membranaire ont été testées avec précision par la détermination du fer dans des échantillons d'eau réel de la station de pression et re-pompage de gaz d'une région du nord du nouveau complexe industriel Naili Abdel Halim au nord de Hassi Messaoud, Sonatrach en Algérie.

Mots-clés: Capteur ampérométrique, Fer (III), Electrode modifiée, Polyéthylène glycol (PEG), Benzo-18-crown-6, Membrane polymérique.

This paper aims to determine iron (III) in real water by using a new amperometric sensor based on Poly (ethylene glycol) to test and characterize the new modified selective platinum electrode. The main objective of this study is to study the possibility of developing a sensor capable of detecting iron ions in real water.

This work proposes to test and characterize several polymeric membranes by cyclic voltammetry and square wave voltammetry methods in order to vary the nature of plasticizers (2-Nitrophenyl octyl ether (NPOE), Di-n-octyl phthalate, Bis (2-ethylhexyl) sebacate, Polyethylene glycol (PEG), with 2-mg benzo-18-crown-6, 29-mg PVC and (2 mg) additive TBATPB dissolved in 5 ml of THF.

We have evaluated the possibility of using Crown Ether and three Zeolites Ionophore ((Faujasite FAU), Chabasite, ZSM-5) matrix as novel materials for the selective determination of Fe (III) using square wave voltammetry (SWV) for the best membranes.

The results demonstrated that the modified platinum electrode presents linear dependence of amperometric signal with wide linear range of 10^{-9} to 10^{-4} mol L⁻¹ for iron determination, revealing a detection limit of 10^{-10} mol.L⁻¹ and amperometric sensibility of 58.58 μ A/mol.L⁻¹.

We note that when the Crown Ether and Three Zeolite ionophores were used, as a new iron sensing material with the PEG-coated membrane, the expected results are strongly proven.

The study revealed that the formation of complexes by binding the cation is caused by electrostatic ion-dipole interaction between cation of the metal salt Fe (NO₃)₃.9H₂O and negatively charged six oxygen atoms in the Crown Ether ring.

The modified platinum electrode showed a high selectivity to the Fe (III) when the heavy metal ions such as Ni (II), Al (III), Zn (III), Cd (II), Gd (II), Cu (II) were present.

The utility of the method and the efficiency of the best membrane sensor have been accurately tested by the determination of Iron in the real water samples from the pressure station and the pumping of gas in the new northern region of the industrial complex Naeli Abdel Halim north of Hassi Messaoud, Sonatrach complex in Algeria.

Keywords: Amperometric sensor, Iron (III), Modified electrode, Polyethylene glycol (PEG), Benzo-18-crown-6, Polymeric membrane.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, particulièrement à :

Ma chère mère

qui a contribué à ma réussite, tant par son soutien que par ses prières.

L'âme de mon père et mon frère ALI

qui n'ont pas hésité à m'aider et m'encourager.

Mon très cher mari ZAOUI RIDA

en témoignage de mon profond amour.

Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égales,

m'ont permis de réussir mes études.

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait

jamais vu le jour.

Mon adorable bébé RAWAND

Mes frères et mes sœurs: SALAH et RIADH. RABIAA, WARDA,

HANANE et NAIMA

Mes chers neveux et nièces :

MOHAMED ISLAM, AYA, TASNIM, A. RAHMANE, HADJER,

ASMA, RAHMANE, AYOUB, SADIJA, TAKI, ALI, Med

IBRAHIM, DIYAE. NOUR EL YAKIN.

Toute la famille MECHERI et ZAOUI.

*Veillez trouver l'expression de mon estime, ma gratitude et ma profonde
amitié.*

Remerciements

Je souhaite témoigner ma reconnaissance envers les personnes qui m'ont accompagné durant cette période, et que pour certaines sont activement intervenues dans le déroulement de ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur **Pr. Benounis Messaoud**, mon directeur de thèse, pour son encadrement et pour m'avoir donné la chance de travailler dans ce domaine. Merci pour son intégrité scientifique et intellectuelle. Merci pour sa patience, ses conseils, sa compréhension et sa sympathie tout au long de la thèse.

Monsieur **Kherrat Rochdi**, Professeur à l'Université de Annaba, mon co-directeur de thèse, c'est un grand plaisir pour moi d'avoir jugé ce travail et de participer au jury.

Je suis reconnaissante envers Monsieur **Barhoumi Houcine**, professeur à l'université de Monastir .Tunis, pour ses conseils et son disponibilité.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Derradji Ahmed Fawzi** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir présidé mon jury de thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **Chikhi Mustapha**, Professeur à l'université de Constantine, Monsieur **Beicha Abdellah** Professeur à l'université de Khenchela. Monsieur. **Frihi Djamel** Professeur à l'université de Guelma **Mme Zougar Saida** Professeur à l'université de Badji mokhtar Annaba, d'avoir eu la gentillesse d'accepter de juger ce travail et de participer au jury.

Qu'il me soit permis de remercier toutes mes collègues qui m'ont apporté l'aide et le soutien dans mes travaux de recherche.

Une dernière pensée pour ma famille et les genres qui me sont chers en reconnaissance de leur affection et de leurs soutiens et plus particulièrement ma Mère.

Je termine par un grand remerciement à mon marie, à ma fille RAWAND

ملخص.....	I
Résumé.....	II
Abstract.....	III
Dédicace.....	IV
Remerciements.....	V
Table des matières.....	VI
Liste des Figures.....	XI
Liste des tableaux.....	XVI
Liste des abréviations.....	XVII
Introduction Générale.....	01

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MÉTAUX LOURDS ET LES CAPTEURS CHIMIQUES APPLIQUÉS A LA DETECTION DU FER

I.A.1. Introduction.....	06
I. A.2. Rappels généraux sur les métaux lourds.....	07
I. A.2.1. Définition.....	07
I. A.3. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement.....	07
I. A.3.1. Les effets sur la santé.....	07
I. A.3.2. Les effets sur l'environnement.....	08
I. A.4. Généralités sur le métal utilisé (Le Fer).....	09
I. A.4.1. Qu'est-ce que le Fer ?.....	09
I. A.4.2. Caractéristique du Fer.....	10
I. A.4.2.1. Caractéristique chimique du Fe.....	10
I. A.4.2.2. Caractéristiques photochimiques du Fe.....	11
I. A.4.3. Fe dans l'environnement.....	11
I. A.4.3.1. Fe en présence de l'air (O ₂).....	11
I. A.4.3.2. Le Fe en présence de l'eau.....	12
I. A.4.3.3. Cycle du Fe dans l'environnement.....	13
I.B.1. Introduction.....	15
I.B.2. Généralités sur les capteurs.....	15
I.B.2.1. Définition du capteur chimique.....	15
I.B.2.2. Structure d'un capteur.....	15
I.B.2.3. Grandeurs d'influence.....	16
I.B.2.4. Paramètres caractéristiques des capteurs.....	17

Table des matières

I. B.2.4.1. Etendue de mesure.....	17
I. B.2.4.2. Domaine de linéarité.....	18
I. B.2.4.3. Résolution - Précision.....	19
I. B.2.4.4. Rapidité - Temps de réponse.	19
I. B.2.4.5. Fidélité.....	20
I. B.2.4.6. Précision.....	21
I. B.2.4.7. Sensibilité.....	21
I. B.3. Classification des capteurs électrochimiques	21
I. B.3. 1. Les capteurs potentiométriques	22
I. B.3. 2. Les capteurs conductimétriques	22
I. B.3. 3. Les capteurs ampérométriques.....	23
I. B.3. 4. Les capteurs impédimétriques	24
I. B.4. Domaine d'application des capteurs	25
I. B.5. Généralités sur les capteurs électrochimiques appliqués à la détection du fer.....	27
I.B.5.1. La préparation d'électrode d'ion sélectif à base d'ionophore (E) -N '- ((2-hydroxynaphtalén-3- byl) méthylène) benzohydrazide (HNBH).....	27
I.B.5.2. la préparation d'électrode a base de ((tris (3-(thiophenal) propyl) amine (TTA).....	30
I.B.5.3. La préparation d'électrode à base de N1, N3, N5-tris (2-(2,3- dihydroxybenzylamino)-ethyl)cyclohexane-1,3,5tricarboxamide(CYCOENCAT,L).....	32
I.B.5.4. La préparation d'électrode à base de l'ionophore (2-Hydroxymethyl-15-crown-5)	34
I.B.6. Etude bibliographique sur les déférentes ionophores avec leurs réponses.....	35
I.B.7. CONCLUSION	36

Chapitre II : CARACTERISATION DES SUBSTANCES CIBLES ET DES IONOPHORES UTILISES

II.1. Introduction.....	41
II.2. Histoire des zéolithes.....	41
II.3. Structure poreuse et sites actifs des zéolithes.....	43
II.4. Nomenclature.....	44
II.5. Caractérisation.....	45
II.6. Généralités sur les ionophores utilisés pour la détection des ions: Fe ³⁺	45
II.6.1. La zéolithe de type FAUJASITE (FAU).....	45
II.6.2. La zéolithe de type CHABAZITE (CHA).....	48
II.6.2.1. Identification.....	48
II.6.2.2. Usages courants de la zéolithe chabazite.....	48
II.6.2.3. Famille des Chabazites.....	49
II.6.3. La zéolithe de type ZSM-5.....	49
II.6.4. L'ionophore éther-couronne (18C6).....	50
II.6.4.1. Introduction.....	50
II.6.4.2. Nomenclature.....	51
II.6.4.3. Classification des éthers couronnes.....	52

Chapitre III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Les techniques voltamétriques.....	59
III.1.1. Définition.....	59
III.1.2. La voltampérométrie cyclique.....	59
III.1.2.1. Application.....	62
III.1.3. Voltampérométrie à signaux carrés (SWV : Square Wave Voltammetry).....	66
III.1.4. Définition.....	66
III.1.4.1. Principe de la voltampérométrie à ondes carrées.....	66
III.1.5. La voltammétrie à signaux carrés possède de nombreux avantages.....	67
III.1.5.1. Application.....	67

Chapitre IV : ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.1 DÉFINITION.....	70
Partie A. ELABORATION ET CARACTERISATION DU CAPTEUR	
IV.A.1. Dispositif expérimental	71
IV.A.2. Propriétés électrochimiques d'électrodes de travail.....	75
IV.A.3. Protocole opératoire des essais.....	78
IV.A.4. Elaboration de l'électrode modifiée.....	80
IV.A.5: Caractérisation par voltamétrie cyclique.....	80
IV.A.6: Détection de Fer par la méthode voltampérométrie à onde.s carrées (SWV)	81
IV.A.7: Caractérisation analytique des membranes.....	82
IV.A.7.1. Préparation de la membrane et choix de plastifiant.....	82
IV.A.7.2. Etude de l'effet des plastifiants.....	83
IV.A.7.2.1. Etude de l'effet du plastifiant [2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE)]	84
IV.A.7.2.2. Etude de l'effet du plastifiant [Di-n-octyl phthalate]	85
IV.A.7.2.3. Etude de l'effet du plastifiant [Bis (2-ethylhexyl) sebacate]	86
IV.A.7.2.4. Etude de l'effet du plastifiant [Polyéthylène glycol (PEG)]	86
IV.A.7.1.5. Etude de l'effet de la membrane additionnelle (Nafion)	87
IV.A.7.3. Interprétation des résultats et le rôle des plastifiants.....	89
IV.A.7.4. Effet de la composition de la membrane.....	90
IV.A.7.5. Mécanisme d'échange.....	91
IV.A.8. Etude de l'effet des zéolithes.....	94
IV.A.8.1 : Etude de l'effet de la zéolithe de type FAUJASITE (FAU)	94
IV.A.8.2. Etude de l'effet de la zéolithe de type CHABAZITE (CHA)	95
IV.A.8.3. Etude de l'effet de la zéolithe de type ZSM-5.....	96
IV.A.9. Comportements du capteur vis-à-vis d'autres ions.....	99
Partie B. APPLICATION DU CAPTEUR DANS LES ZONES REELLES	
I V.B.1. Analyse des échantillons réels.....	105
IV.B.2. Calcule de la concentration de FER dans les échantillons	110
IV.B.3. Présentation des voltamogramme SQW des tests réels	111
IV.B.3. 1. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 1)	111

Table des matières

IV.B.3. 2. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 2)	112
IV.B.3. 3. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 3)	113
IV.B.2. 4. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 4)	114
IV.B.3. 5. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 5)	115
IV.B.4. Calcul du taux de recouvrement	115
IV.B.5. Conclusion	117
Références bibliographiques	118
Conclusion générale	121

Liste des figures

Désignation des figures	Page
<i>Figure (I.1) : Cycle du Fe dans l'eau en contact avec l'air selon (Behra et al;1990).</i>	13
<i>Figure (I.2) : Cycle du Fer dans l'eau selon (Sulzberger et al; 1994).</i>	14
<i>Figure (I.3) : Principe d'un capteur</i>	15
<i>Figure (I.4) : Structure d'un capteur</i>	16
<i>Figure (I.5) : Courbe d'étalonnage du capteur</i>	18
<i>Figure (I.6) : Domaine de linéarité du capteur</i>	18
<i>Figure (I.7) : Définition du temps de réponse à n%.</i>	19
<i>Figure (I.8) : Allure de la réponse d'un système rapide</i>	20
<i>Figure (I.9) : Allure de la réponse d'un système lent</i>	20
<i>Figure (I.10) : Principe de la transduction conductimétriques</i>	23
<i>Figure (I.11) : Principe de la transduction ampérométrique</i>	24
<i>Figure (I.12) : Schéma de principe impédimétrique</i>	25
<i>Figure (I.13) : La structure HNMB.</i>	28
<i>Figure (I.14) : Structure chimique de phénomène de complexation des ions de Fe^{3+} avec HNMB.</i>	28
<i>Figure (I.15) : La structure de l'ionophore de TTA.</i>	31
<i>Figure (I.16) : Structure de l'ionophore "2-Hydroxymethyl-15-crown-5".</i>	34
<i>Figure (II.1) : Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural FAU</i>	46
<i>Figure(II.2) : Structure poreuse de zéolithe FAU correspond à la structure Faujasite</i>	47
<i>Figure (II.3) : Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural MFI</i>	49
<i>Figure (II.4) : Configuration des cavités de topologie MFI vue selon un canal sinusoïdal (a) et localisation de l'agent structurant classique, le cation tétrapropylammonium, au sein de la structure zéolithique constituée d'un agencement de canaux droits et sinusoïdaux interconnectés (b)</i>	50
<i>Figure(II.5) : Représentation de l'éther couronne DB18C6</i>	51
<i>Figure (II.6) : Classification d'ionophores synthétiques et naturel</i>	54
<i>Figure (II.7) : Exemples d'éther couronnes</i>	55
<i>Figure (III.1) : Signal potentiel- temps typique</i>	60
<i>Figure (III.2) : Exemple d'un voltampérogramme de la voltampérométrie cyclique</i>	60
<i>Figure (III.3) : Voltamogramme cyclique d'un couple redox.</i>	61
<i>Figure (III.4) : Superposition de la tension carrée symétrique à une tension en escalier</i>	62

Liste des figures

Figure (III.5) : Allure de la commande de potentiel impose en fonction du temps en voltammetrie a vague carrée	63
Figure (III.6) : Evolution temporelle des courants capacitif, faradique et total suite a une impulsion de potentiel	64
Figure (III.7) : Voltammogramme a signaux carre représentatif des courbes obtenues avec la méthode	66
Figure (III.8) : Voltampérogramme résultant d'une impulsion «ondes carrées ».I1, I2 et ΔI représentent respectivement, le courant aller, le courant retour et le rapport entre les deux courants I1, I2, pour un couple Oxydant-réducteur	67
Figure (IV.1) : Electrode modifiée pour application électrochimique	70
Figure (IV.2) : (a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil.	73
Figure (IV.3) : Voltammogramme relatif à l'activation par 50 cycles d'une électrode de platine (diamètre 8mm) dans une solution de H ₂ SO ₄ (0,1 M) à une vitesse de balayage de 0,1 v/s.	75
Figure (IV.4) : Voltamétrie cyclique d'une électrode de platine nue. Mesures effectuées dans 5mM de K ₃ [Fe(CN) ₆]/K ₄ [Fe(CN) ₆] dans 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl à pH 2. ; v=50mv/s.	76
Figure (IV.5) : Appareillages de mesures électrochimiques	77
Figure (IV.6) : Plusieurs exemples d'éthers de couronne	79
Figure (IV.7) : Voltammogrammes de l'électrode de platine nue (a) et platine modifier (b), en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2) contenant 5mM de K ₃ [Fe(CN) ₆]/K ₄ [Fe(CN) ₆] ; v = 50 mv/s.	81
Figure (IV.8) : Formule chimique du 2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE)	84
Figure (IV.9) : A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différente concentrations de Fe(NO ₃). B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).	85
Figure (IV.10) : A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différente concentrations de Fe(NO ₃). B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2)	85
Figure (IV.11) : A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différente concentrations de Fe(NO ₃). B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2)	86

Liste des figures

Figure (IV.12) :A. Voltamogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de $Fe(NO_3)$. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu $0.1M NaNO_3$ ajuster avec $0.1 M HCl$ (pH: 2)	87
Figure (IV.13) :A. Voltamogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de $Fe(NO_3)$ B. Courbe de calibration présentant le pourcentage de la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu $0.1M NaNO_3$ ajuster avec $0.1 M HCl$ (pH: 2).	88
Figure (IV.14) : Illustration schématique de la détection du Fe (III) à l'aide d'une électrode de platine PVC / PEG / modifiée.	93
Figure (IV.15) :A. Voltamogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de $Fe(NO_3)$ avec la membrane d'ionophore (FAUJASITE (FAU) .B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu $0.1M NaNO_3$ ajuster avec $0.1 M HCl$ (pH: 2).	94
Figure (IV.16) : A. Voltamogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de $Fe(NO_3)$ avec la membrane d'ionophore (CHABAZITE (CHA) .B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu $0.1M NaNO_3$ and $0.1 M HCl$ (pH: 2).	95
Figure (IV.17) : A. Voltamogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de $Fe(NO_3)$ avec la membrane d'ionophore ZSM-5. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu $0.1M NaNO_3$ ajuster avec $0.1 M HCl$ (pH: 2).	96
Figure (IV.18) : Effet des teneurs en ionophore de la zéolite sur les capteurs Faujasite, Chabasite, ZSM5, Crown utilisant un plastifiant PEG.	98
Figure (IV.19) : A. Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Nickel. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de Nickel en milieu $0.1M NaNO_3$ ajuster avec $0.1 M HCl$ (pH: 2).	100
Figure (IV.20) : A. Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations d'Aluminium. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de d'Aluminium en milieu $0.1M NaNO_3$ ajuster avec $0.1 M HCl$ (pH: 2).	100
Figure (IV.21) :A. Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Zinc. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de Zinc en milieu $0.1M NaNO_3$ ajuster avec $0.1 M HCl$ (pH: 2).	101
Figure (IV.22) :A.Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Cademium. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de Cademium en milieu $0.1M NaNO_3$ ajuster avec $0.1 M HCl$ (pH: 2).	102

Liste des figures

Figure (IV.23) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Gadolinium. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de Gadolinium en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).	102
Figure (IV.24) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Cuivre. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de Cuivre en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).	103
Figure (IV.25) : Courbes de calibration correspondantes à l'influences des interférents métalliques sur la réponse de l'électrode de platine modifiée par la composition optimale de la membrane M4.	104
Figure (IV.26) : le séprateur tri-phasique.	107
Figure (IV.27) : Le Séparateur de flottation à gaz induit (IGF).	107
Figure (IV.28) : le séparateur à gaz dissous (DGF).	108
Figure (IV.29) : Les échantillons pendant la décantation.	109
Figure (IV.30) : Les échantillons pendant la filtration, la coagulation et la centrifugation.	110
Figure (IV.31) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la première échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).	111
Figure (IV.32) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la deuxième échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).	112
Figure (IV.33) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la troisième échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).	113
Figure (IV.34) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la quatrième échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).	114
Figure (IV.35) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la cinquième échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO ₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).	115

Liste des tableaux

Désignation des Tableaux	Page
Tableau (I.1): Caractéristiques physiques et chimiques du Fe	10
Tableau (I.2): Etude bibliographique sur les différentes ionophores avec leurs réponses depuis 2011 jusqu'aux 2016	35
Tableau (II.1): Étapes clés du développement des zéolithes synthétiques	42
Tableau (II.2): Caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite des espèces extra charpentes. La classification a été proposée par Smith et al	47
Tableau (II.3): Diamètre de la cavité de quelques éthers couronnes	52
Tableau (IV.1) : Récapitulatif de tous les réactifs nécessaires à cette étude	72
Tableau (IV.2) : Les caractéristiques de chaque capteur	89
Tableau (IV.3) : Effet des compositions de membranes préparées en mélangeant la zéolite ionophore dans NaNO ₃ 0,1 M ajuster avec HCl 0,1 M (pH: 2)	97
Tableau (IV.4) : Limite de détection (LOD) du capteur de fer par rapport aux valeurs de la littérature	105
Tableau (IV.5) : Résultats des analyses des échantillons prélevé	109
Tableau (IV.6) : Application analytique du capteur de fer (III) dans l'eau industrielle	116

Liste des abréviations

Ag/ AgCl : Electrode d'argent / chlorure d'argent.

API: Bassin de décantation.

CINA : Centre industriel du nord Abd el hamidnaili.

CS : Chitosane.

DGF : Séparateur à gaz dessous.

DP : Division production.

E : Le potentiel.

F : La constante de Faraday.

[Fe(CN)₆]^{3-/4-} : Ferri/ferrocyanure.

I: Le courant.

IGF : Séparateur de flottation à gaz induit.

ISE : Electrode sélective aux ions, en anglais "ion selective electrode"

n : Le nombre d'électrons transférés.

PLA : Acide polylactique.

Pt : Platine.

PVC : Chlorure de polyvinyle.

R : La constante des gaz parfait.

R² : Coefficient de corrélation.

SH : Sonatrach.

SWV : Voltampérométrie à signaux carrée (Square Wave Voltammetry).

T : La température.

ZCINA : Z-centre industriel du nord Abd el hamid naili.

Introduction générale

La pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La qualité de l'eau est définie par ses composantes chimiques, physiques et biologiques qui dépendent de nombreux facteurs endogène et exogène du milieu aquatique. La présence du fer (Fe) en quantité très importante dans l'environnement peut générer plusieurs problèmes de gestion et d'usage des eaux de stockage au niveau du barrage, de traitement au niveau des usines et au niveau du réseau de distribution.

A ce jour, le contrôle des eaux se fait essentiellement, par des analyses en laboratoire après prélèvement sur site. 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 appropriés à cet usage. Les capteurs chimiques insérés dans des systèmes d'élimination des polluants 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.

L'étude des transferts des ions métalliques à l'interface d'électrode modifiée représente une base intéressante pour le développement des capteurs électrochimiques. A cet effet, l'objectif de la manipulation de surface est le développement des capteurs, le plus souvent miniaturisables, grâce à l'apport des propriétés remarquables de reconnaissance et de complexation ou simplement d'accélération du transfert d'électron, d'espèces organiques, inorganiques ou biologiques. Les multiples fonctionnalisations pouvant être pour de telles électrodes modifiées donnent lieu à de nombreuses applications.

La conception des capteurs chimiques pour la détection d'espèces cationiques dans des échantillons réels et sur site révèle toute son importance si l'on considère le rôle primordial joué par les cations métalliques dans les processus environnementaux et biologiques. Plusieurs approches analytiques sont possibles, en particulier les méthodes électrochimiques. On distingue deux grandes catégories des capteurs : les capteurs physiques et les capteurs (bio) chimiques. Ces derniers sont en général constitués d'un transducteur et d'une membrane chimique ou biochimique sensible. Quatre modes de transduction sont possibles : thermique, massique, optique et

électrochimique. L'immobilisation d'une membrane chimiquement sensible ou bio sensible à la surface du transducteur donne la possibilité de suivre de manière sélective la variation de concentration d'une espèce chimique ou biochimique au cours du temps.

Notre travail est subdivisé en quatre chapitres : Le premier chapitre est constitué d'une revue bibliographique donnant une présentation générale des métaux lourds (généralités sur le métal utilisé (Le Fer), Caractéristique,...). Un état de l'art sur les capteurs chimiques.

Le deuxième chapitre de cette thèse vise, grâce à une étude bibliographique, à donner un aperçu général sur les substances cibles. Ainsi qu'à présenter les principales ionophores abordés au cours de cette étude.

Les méthodes d'analyse développées dans ce sens et citées dans le chapitre III, nous présenterons les principes et les techniques expérimentales utilisés dans la suite de ce travail. Les techniques électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique et la voltampérométrie à signaux carrés (SWV : Square Wave Voltammetry).

Le quatrième chapitre de cette thèse concerne la partie « matériel et méthodes » dans laquelle les produits ainsi que les instruments utilisés dans cette étude sont présentés. Les différents protocoles d'immobilisation, de caractérisation et d'analyse sont également décrits. L'étude s'articule sur quatre principaux axes.

Le premier est essentiellement consacré au développement et élaboration de capteur électrochimique appliqué à la détection du Fer.

Cette partie consiste à évaluer les performances du capteur élaboré et à étudier le choix de membrane sensible qui doit être déposé sur le transducteur choisi, le capteur a été préparé par incorporation de l'éther couronne (crown -18-6) dans une membrane de PVC plastifiée contenant tetrabutylammoniumtetrphenylborate (TBATPB), les principaux plastifiants utilisés sont : (2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE), Di-n-octylphthalate, Bis (2-ethylhexyl) sebacate, Polyéthylène glycol (PEG)).

Le second axe consiste à développer une membrane pour laquelle nous avons choisi d'utiliser trois Zéolites : Faujasite, Chabasite, ZSM5-. Ce second volet est consacré à la comparaison de cette électrode modifiée à celle ainsi qu'ont été préparée précédemment et qui permet réalisation du capteur destiné à la détection de Fer.

Introduction générale

D'autre part, une étude de l'interférence des métaux lourds est réalisée dans la troisième partie. Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés à étudier la réponse du capteur élaboré pour la détection de l'ion de FER vis-à-vis d'autres ions tels que : Ni (II), Al (III), Zn (III), Cd (II), Gd (II) et Cu (II).

Le quatrième volet consiste à étudier le développement et l'élaboration de capteur électrochimique appliqué à la détection du Fer dans les eaux réelles. Nous avons testé et analysé 05 échantillons réels, les échantillons d'eau réelle ont été prélevés de la station de compression et de réinjection de gaz de la Nouvelle zone nord du complexe industriel Naili Abdelhalim (ZCINA), centre industriel situé au nord de Hassi Messaoud (Ouargla), la concentration de Fer est mesurée à l'aide d'un test de Hach-Lange.

Enfin, l'ensemble des résultats de cette étude est présenté et discuté. Nous terminons notre travail par une conclusion générale sur les apports de notre recherche et nous en dégagons des perspectives dans la même direction.

Chapitre I

**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MÉTAUX LOURDS ET LES
CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES APPLIQUES A LA DETECTION
DU FER**

I.A.1. INTRODUCTION

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.2. Rappels généraux sur les métaux lourds

I.A.2.1. Définition

[2,3]

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 [4],
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

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

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn). Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

I. A.3. EFFET DES METAUX LOURDS SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

I. A.3.1. Les effets sur la santé [5, 6]

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres.

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont

- irritabilité
- peur
- nervosité
- inquiétude
- instabilité émotionnelle
- perte de confiance
- timidité (symptôme principal chez les adolescents)

- indécision
- perte de la mémoire immédiate
- toutes les sortes d'insomnies
- dépression

Passons aux symptômes neurologiques :

- fourmillement des mains
- sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs

(symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure)

- léger tremblement des mains.

Dans la région de la tête :

- saignement des gencives
- gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu
- dents qui bougent
- mauvaise haleine
- sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage
- abcès buccaux
- vertiges
- sifflement dans les oreilles
- troubles de l'audition
- difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet)

Dans le secteur digestif :

- allergies alimentaires, particulièrement aux oeufs et au lait
- coliques

Les symptômes cardiaques :

- arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque
- problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé).

I.A.3.2. Les effets sur l'environnement [7-12]

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bio-accumulation de métaux toxiques dans de

nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

I. A.4. Généralités sur le métal utilisé (LE Fer)

I. A.4.1. Qu'est-ce que le fer ?

Le fer (Fe) est l'élément chimique de la période 4, du groupe 8 et du bloc d du tableau périodique. Il possède une couche d partiellement remplie (3d6). Il est le 26ème élément selon sa classification périodique de la table de Mendeleiev avec une masse atomique de $55,8 \text{ g.mol}^{-1}$. Il représente un matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne sur la terre avec une part de 6% de la croûte terrestre ou équivalent à un milliard de tonnes, à quoi il faut ajouter deux à trois milliards de tonnes dans les océans et deux cents à trois cents millions de tonnes dans les végétaux [13]. Il est présent dans les sources en eau naturelles (oued, mer..) ou artificielles (puits, barrage..) sous l'influence de différents facteurs qui favorisent sa libération à partir des roches mères par la lessive des eaux et autres facteurs qui le génère sous la forme d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) [14], son déplacement du milieu extérieur vers ces sources en eau sous l'influence d'une part des facteurs naturels à savoir les effets des contraintes climatiques et hydrologiques [15] et d'autre part des facteurs anthropiques à titre d'exemple les déversements des rejets dans ces sources sans traitement préalable [16]. Souvent, on trouve le fer dans les eaux de surface sous forme de sels contenant du Fe(III) au pH supérieur à 7 [17]. La plupart de ces sels sont insolubles, coagulent et sédimentent dans le fond en entraînant des traces de métaux toxiques. Le fer peut être complexé par différents types de ligands comme les carboxylates, phénolates, anions inorganiques tels que les ions chlorures et il peut aussi être contribué dans des réactions d'oxydoréduction avec d'autres éléments tels que le chrome ou le cuivre. Cet élément est très important dans plusieurs domaines et processus naturels ou artificiels. Il est à la fois indispensable à la vie et toxique si sa concentration dépasse la norme conventionnelle.

I. A.4.2. Caractéristique du Fe

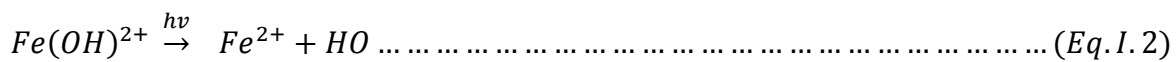
I. A.4.2. 1. Caractéristique chimique du Fer

Tableau (I.1) : Caractéristiques physiques et chimiques du Fe (A.Dessart, J.Jodohne et J.Paul; 1979).

Propriétés générales	
Nom	Fer
Symbole	Fe
Couleur	Blanc argente (reflets gris)
Propriétés chimiques	
Numéro atomique	26
Série Chimique	Métaux de transition
Masse atomique	55,845
Masse Volumique	7.874 g/cm ³
Dureté	4
Rayon atomique	1,32 A°
Configuration par niveau d'énergie	Niveau 1: 2
	Niveau 2: 8
	Niveau 3:14
	Niveau 4 : 2
Etat d'oxydation	+2, +3, +4 et +6
Oxyde	Amphotere
Solubilité	Sol .dans H ₃ SO ₄ et dilue dans HCl
Energies d'ionisation (variable)	Augmente du 1 ^e niveau : 7,9024 EV
	Jusqu'au 26 ^e niveau : 9277.69 EV
Propriétés physiques	
Électronégativité	1,83
Conductivité électrique	9,93 10 ⁶ S /m
Conductivité thermique	80,2 w /m/k
Structure cristalline	Cubique centre
Isotopes les plus stables	⁵⁴ Fe, ⁵⁵ Fe, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁵⁸ Fe, ⁵⁹ Fe, ⁶⁰ Fe.

I. A.4. 2.2. Caractéristiques photochimiques du Fe

Les ions du fer ferrique Fe(III) peuvent être complexés (oxydés) par des ligands organiques ou inorganiques sous l'influence de la présence de la lumière UV [18], ce processus peut avoir lieu dans les sources en eau par l'effet de la potentielle de l'énergie solaire. En 1949, Evans et Uri ont été les premiers qui étudiaient les processus chimiques mis en jeu lors de l'irradiation de solutions acides de FeCl₃. En 1953, Bates et Uri ont montré que les ions ferriques, soumis à une lumière UV, étaient capables d'oxyder des composés organiques comme l'acide benzoïque en solution aqueuse. L'agent responsable de cette réaction est le radical hydroxyle qui peut être libéré du complexe de fer ferrique sous l'effet de l'irradiation dans un pH varie entre 2,5 et 4,5 avec un spectre solaire (290-400 nm) selon la réaction:



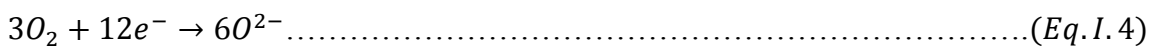
Cette réaction met en jeu des transitions de transfert d'électron du ligand vers le métal par le mécanisme LMCT (Ligand to Métal Charge Transfer). Ces transitions sont spécifiées pour les complexes de coordination [19].

I. A.4.3. Fe dans l'environnement

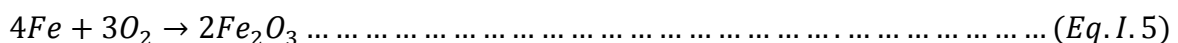
Le fer est présent en quantité très importante dans l'environnement, leur présence peut participer à des processus qualitatifs de l'eau, d'une part il représente un polluant et d'autre part il participe à la dégradation des polluants organiques dans les eaux naturelles [20].

I.4.3.1. Fe en présence de l'air (O₂)

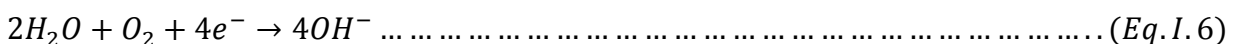
D'une manière générale, l'oxydation du Fe en présence du dioxygène de l'air est une réaction chimique au cours de laquelle le Fe peut céder des électrons comme l'indique les équations (Eq I.3), (Eq I.4) et (Eq I. 5).



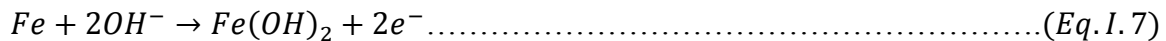
La combinaison de l'équation (Eq I. 3) et (Eq I.4) peut former l'hématite Fe₂O₃ selon l'équation 5



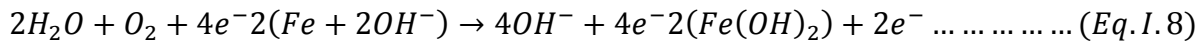
Pendant les périodes humides, particulièrement pluvieuses, la réduction de dioxygène de l'air avec l'eau peut entraîner la formation des ions hydroxydes (OH⁻) selon l'équation chimique (Eq I.6) d'oxydo-réduction suivante:



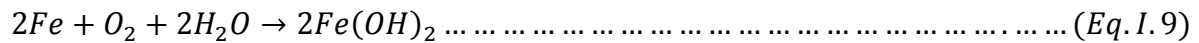
L'action des ions hydroxydes sur le fer permet de le faire passer à l'état d'oxydation (II) du Fe selon l'équation chimique (Eq I. 7) d'oxydo-réduction suivante:



La combinaison de l'équation (Eq I.6) et (Eq I.7) permet d'établir l'équation suivante:



Par conséquent:



Cette équation nous permet de déduire que la formation de Fe(II) nécessite le passage de l'oxygène de l'état gazeux à l'état liquide (oxygène dissous).

I. A.4.3.2. Le Fe en présence de l'eau

L'eau est un bon solvant pour réaliser des électrolyses et/ou des réactions électrochimiques [21], et elle a d'une part une permittivité électrique importante et d'autre part le Fe possède une sous couche d partiellement remplie. La corrélation de ces propriétés favorise à la molécule d'eau s'agglutiner autour du cation du Fe.

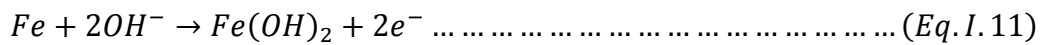
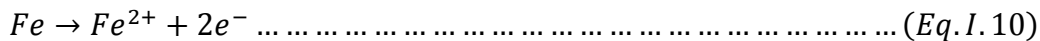


Coloration des eaux de rivière par la formation de rouille due a l'oxydation des roches ferreuses (www. Google image.rouille rivière)

Photo 1 : Coloration des eaux de rivière par la formation de rouille par l'oxydation des roches ferreuses (Source: www. Google image.rouille rivière).

Le fer existe dans l'eau sous la forme soluble comme le fer ferreux (Fe²⁺) ou (FeOH)⁺, le fer ferrique (Fe³⁺) rencontré à l'état précipité (Fe(OH)₃) et/ou sous sa forme complexée à des matières organiques comme les acides humiques, tanniques,... et à des matières minérales à savoir les silicates, phosphates,..... En effet:

- Le fer peut céder des électrons pour former le fer ferreux Fe^{2+} qui se caractérise par une faible couleur verte selon l'équation chimique Eq I. 9 et Eq I.10.

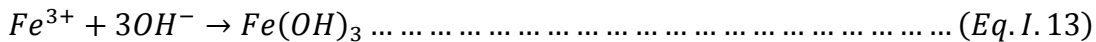


Ou bien

Le fer ferreux Fe^{2+} peut également céder un électron pour former Le fer ferrique Fe^{3+} qui est caractérisé par une couleur orangée rougeâtre (rouille).



Le fer ferrique se complexe par OH^{-} pour favoriser la précipitation de celui-ci sous la forme $Fe(OH)_3(s)$ (Gallard et al, 1999) [22].



Ou bien par un oxydant organique ou inorganique pour former un complexe plus stable.

I. A.4.3.3. Cycle du Fe dans l'environnement

Les complexations du Fe dans un milieu aquatique ont été mises en évidence pour expliquer les différents processus possibles dans l'eau en contact direct avec l'air Figure (I.1).

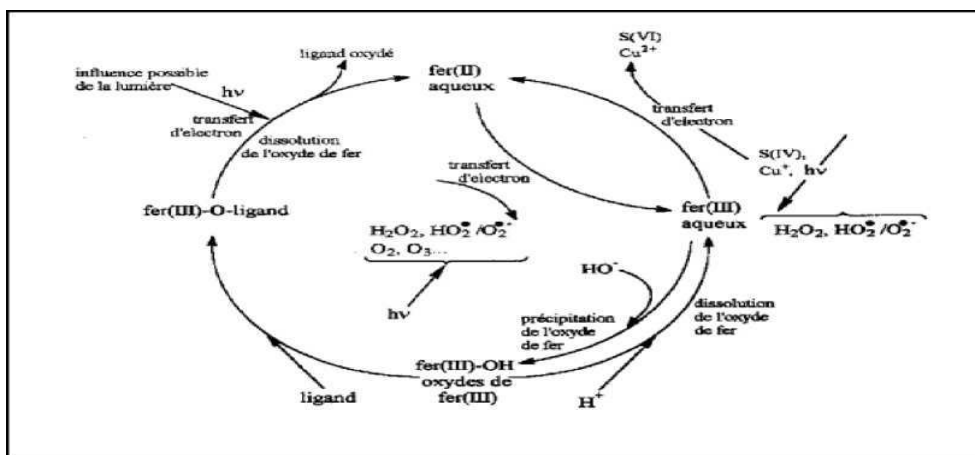


Figure (I.1) : Cycle du Fe dans l'eau en contact avec l'air selon (Behra et al;1990) [20].

Le Fe, par ses propriétés redox, tient un rôle non négligeable dans le déroulement du processus de dégradation des polluants organiques dans les eaux naturelles. En 1994, Sulzberger et al ont proposé un cycle de réactions d'oxydo-réduction du fer dans l'eau Figure (I.2).

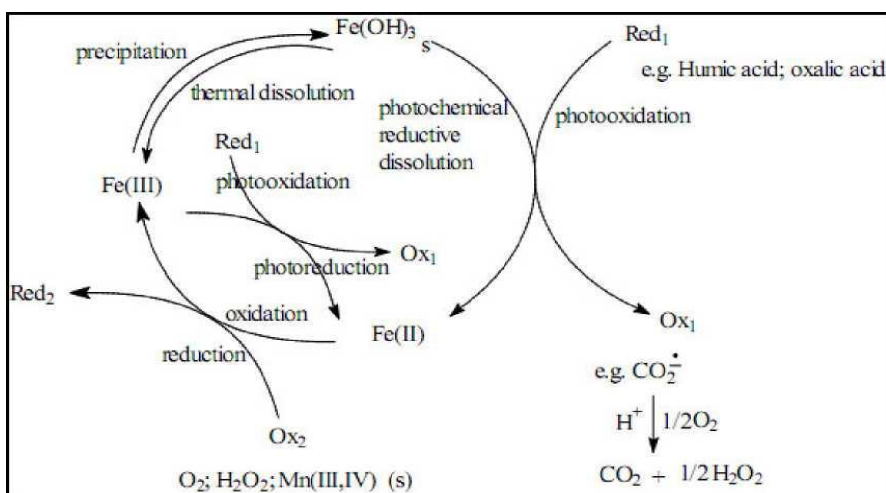


Figure (I.2) : Cycle du Fer dans l'eau selon (Sulzberger et al; 1994). [23]

I.B.1. INTRODUCTION

La combinaison de propriétés spécifiques de reconnaissance moléculaire avec l'extrême sensibilité des transducteurs optiques, électrochimiques ou gravimétriques a conduit à l'émergence d'une nouvelle génération d'outils analytiques : les capteurs. Le développement des capteurs connaît une expansion majeure en raison des applications industrielles potentielles dans le domaine de l'environnement (dosage in situ des polluants). Récemment l'essor des technologies en microélectronique a offert de nouvelles opportunités pour la miniaturisation des capteurs.

I.B.2. GENERALITES SUR LES CAPTEURS

I.B.2.1. Définition du capteur chimique

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 [24]. On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.

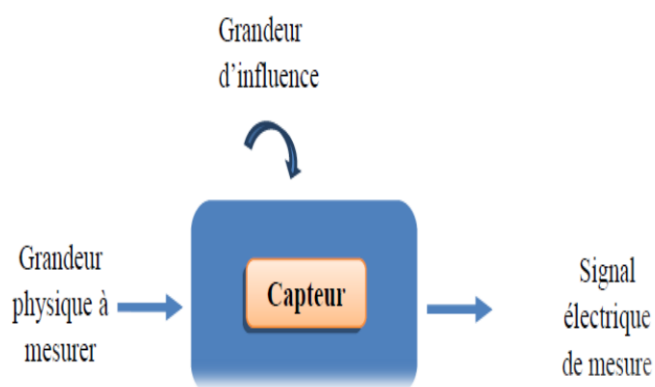


Figure (I.3) : Principe d'un capteur

I.B.2.2. Structure d'un capteur

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

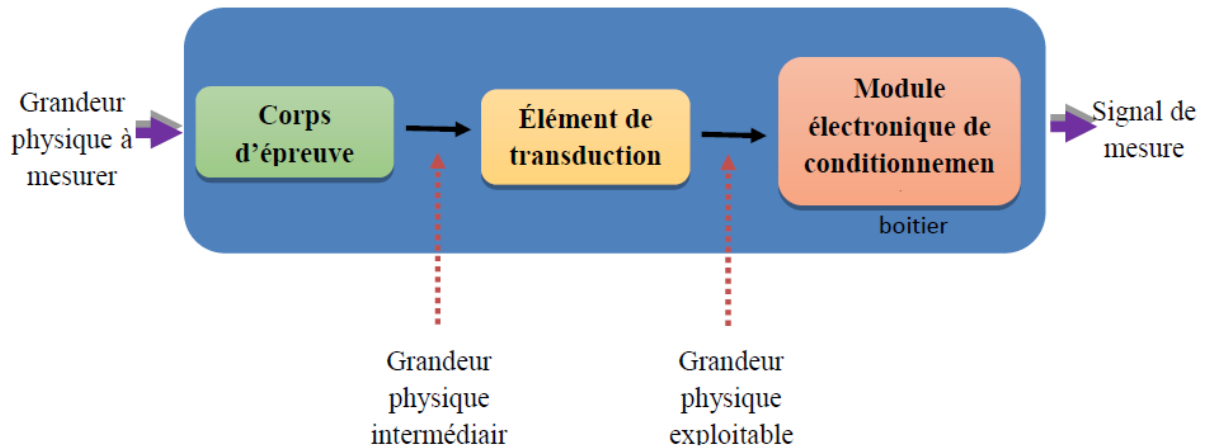


Figure (I.4) : Structure d'un capteur

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.

a. Le boîtier

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

b. L'électronique de conditionnement

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

I.B.2.3. 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.e.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;

La tension d'alimentation [25].

I.B.2.4. Paramètres caractéristiques des capteurs

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

I.B.2.4.1. Etendue de mesure

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

I.B.2.4.1. a. 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.

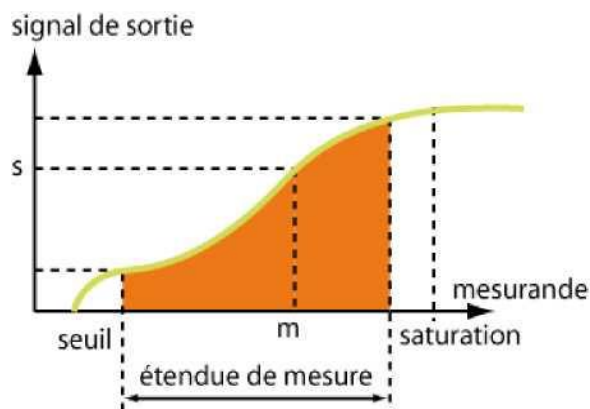


Figure (I.5) : Courbe d'étalonnage du capteur.

I.B.2.4.1. b. 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.

I.B.2.4.2. Domaine de linéarité

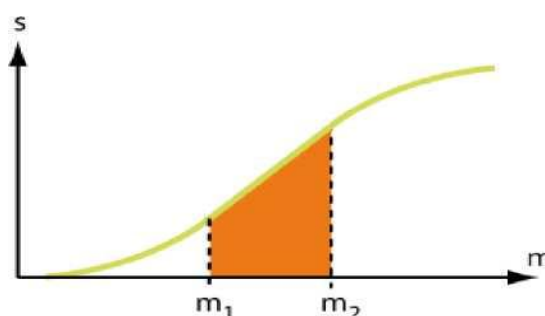


Figure (I.6) : Domaine de linéarité du capteur.

Le domaine de linéarité est le domaine pour lequel la caractéristique est une portion de droite (mi-m2) (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.

I.B.2.4.3. 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.

I.B.2.4.4. 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).

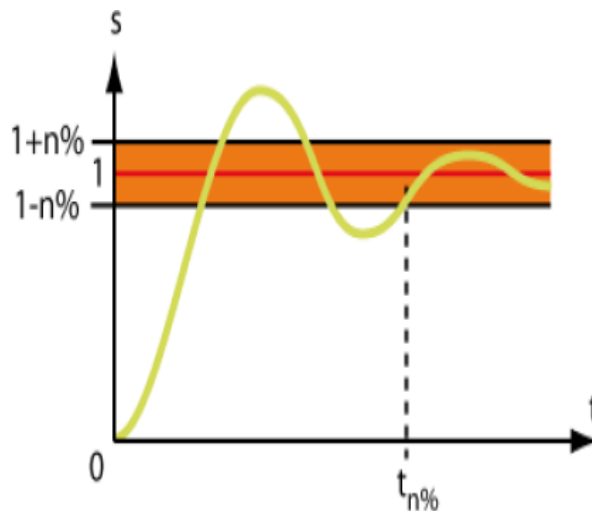


Figure (I.7) : Définition du temps de réponse à n%.

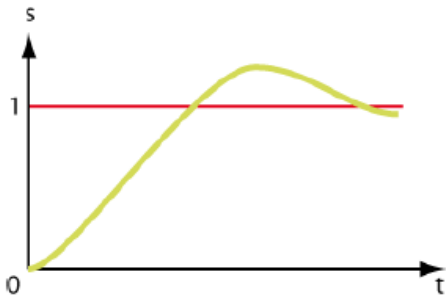


Figure (I.8) : Allure de la réponse d'un système rapide

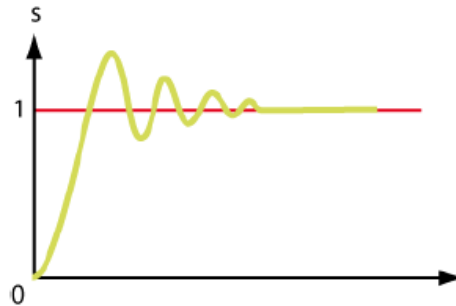


Figure (I.9) : Allure de la réponse d'un système lent

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).

I.B.2.4.5. 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 spécifique (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 étudiée, il convient d'indiquer l'écart type, l'écart type relatif (coefficient de variation) et l'intervalle de confiance [26].

I.B.2.4.6. 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.

I.B.2.4.7. 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.3. Classification des capteurs électrochimiques

Les capteurs chimiques sont classés en trois catégories, les capteurs de composition gazeuse, les capteurs chimiques par voie optique et les capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solution désignés par capteurs électrochimiques.

Un capteur électrochimique est donc avant tout un conducteur électrique que l'on implante au sein du milieu à étudier ; il s'établit alors un transfert de charge entre les espèces chargées présentes et le capteur ; la variation résultante d'énergie libre à l'interface est détectée par le capteur, et transmise à la chaîne de mesure sous la forme d'un signal électrique : courant ou tension.

La sélectivité de ces types de capteurs, ou électrode, dépend de leur nature chimique ; ainsi un capteur conducteur électronique inattaquable (platine, carbone...) sera sensible aux équilibres d'oxydo-réduction ; un capteur conducteur ionique sera sensible aux espèces qui acceptent ou

fournissent des ions, mobiles dans le matériau dont est constitué l'élément sensible de ce capteur.

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leurs modes de transduction : potentiométrique, ampérométrique, conductimétrique ou impédimétrique [27].

Les capteurs potentiométriques et ampérométrique sont les plus répandus mais il y a peu de travaux sur les capteurs conductimétriques et impédimétrique.

Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines substances électro actives en solution (molécules ou ions) peuvent échangés des électrons avec électrode. Ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu. Les différents principes exigent toujours une conception spécifique de la cellule électrochimique.

I.B.3. 1. Les capteurs 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 [28]. 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 [29], 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 sélective field effect transistor), ces transducteurs sont disponibles dans le commerce (comme les ChemFET), principalement comme capteurs de pH [30].

I.B.3. 2. Les capteurs conductimétriques

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.10, 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 de la 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 [31]. 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.

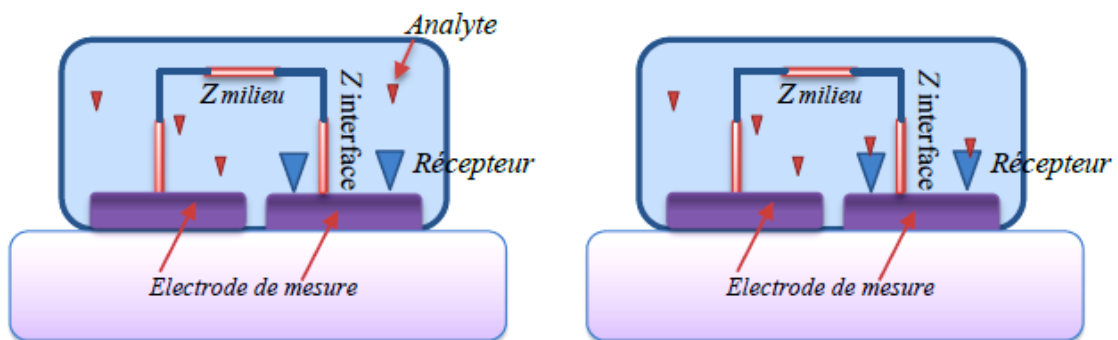


Figure (I.10) : Principe de la transduction conductimétriques.

I.B.3. 3. Les capteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électro actives. 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 électro actives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [32]. Comme le montre la figure I.11, 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) [33,34]. Le capteur ampérométrique le plus connu est le capteur d'oxygène O_2 (électrode de Clark). En général, ils sont caractérisés par de bonnes

sensibilités et rapidité de réponse.

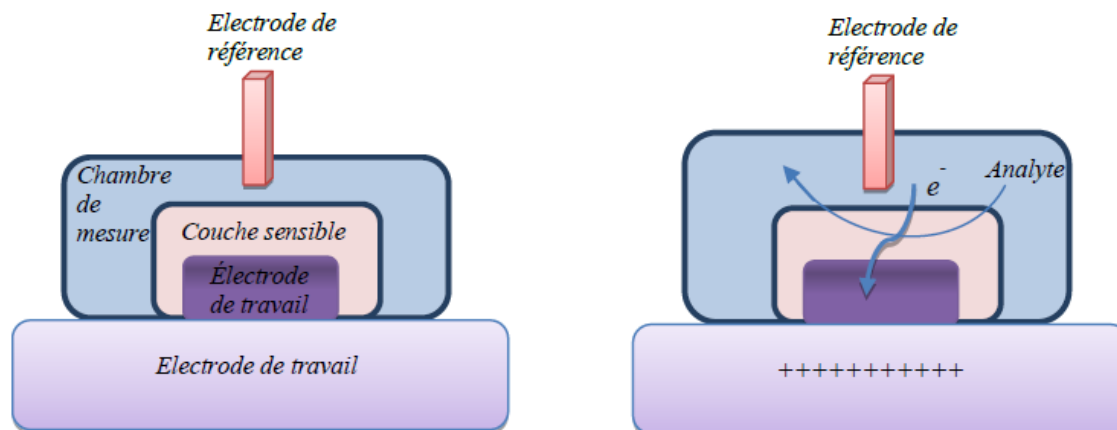


Figure (I.11) : Principe de la transduction ampérométrique.

I.B.3. 4. Les capteurs impédimétrique

Le principe de ce type de capteur électrochimique (figure I.12) repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance. Cette technique permet de contrôler le processus de transfert de charge à l'interface électrode / électrolyte. Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à trois électrodes, une électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible (récepteur), une électrode de référence et une électrode auxiliaire. En effet, un potentiel imposé avec une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice, permet la mesure d'un courant, de la même forme, généré entre l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire. Le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesure définit l'impédance du système électrochimique.

Cette impédance peut être représentée par un circuit électrique équivalent selon le type du système (système faradique ou système non faradique). Ce circuit permet d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge qui se produit à l'interface électrode/ électrolyte.

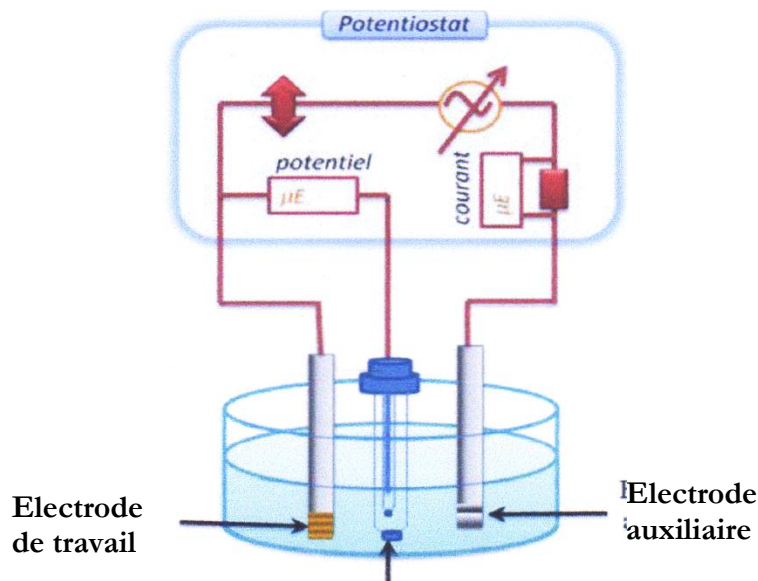


Figure (I.12) : Schéma de principe impédimétrique.

I.B.4. Domaine d'application des capteurs [35 ,36-37]

De façon générale, les capteurs jouent un rôle essentiel dans des systèmes de pilotage et de régulation où ils ont des fonctions sensorielles. C'est leur domaine principal d'application (contrôle des procédés, équipement). Inclus dans une boucle de régulation, ils permettent d'acquérir des informations sur le milieu environnant, et plus spécialement sur les effets des actionneurs (en procédé chimique, les actionneurs seront des pompes, des vannes, des générateurs électriques de chauffage etc.), afin d'évaluer leurs effets et corriger les défauts ou excès d'action. Une régulation sans capteurs peut conduire à des emballements, donc à des catastrophes.

En ce qui concerne plus spécialement les capteurs chimiques, ils trouvent, ou trouveront, leur utilité dans les domaines suivants :

- L'environnement (analyses d'effluents et de milieux naturels, liquides ou gazeux), pour mesurer la demande biologique en oxygène, la teneur en matières organiques et organophosphorées, le pouvoir oxydant, le pH des effluents...
- Le secteur automobile avec le contrôle de la combustion (teneur en oxygène et en gaz polluants dans les pots d'échappement), de l'habitacle (teneur en COx), de la charge des batteries...
- L'agroalimentaire (procédés et qualité des produits) par analyse du glucose (fraîcheur de la viande), du lactate (produits laitiers), de l'inose et l'hypoxanthine (fraîcheur des poissons), de

la pénicilline, du glucose et de CO₂ dans le suivi de la fermentation, du saccharose dans la fabrication des confitures, de l'éthanol dans les boissons alcoolisées...

- L'agriculture : analyse des sols et des eaux d'irrigation
- Le biomédical (diagnostic, surveillance par exemple lors des anesthésies) pour l'analyse du glucose, de l'urée, du cholestérol, des ions minéraux, du pH, de p(O₂) du sang...
- La domotique pour la surveillance de fuites de gaz et émanations toxiques, la dureté de l'eau, le contrôle des cuissons et l'optimisation de la combustion au niveau des chaudières domestiques...

I.B.5. Généralités sur les capteurs électrochimiques appliqués à la détection du fer

Les capteurs chimiques peuvent être disponibles sur mesure à l'aide de nouveaux ionophores sélectifs; on fait de petites recherches pour identifier quelques ionophores pour la détection de Fe^{3+} avec leur membrane spécifique et leur caractéristique par différentes méthodes d'analyse.

I.B.5.1. La préparation d'électrode d'ion sélectif à base d'ionophore (E) -N '- ((2-hydroxynaphtalén-3- yl) méthylène) benzohydrazide (HNBH)

Les électrodes d'ions sélectifs (ISE) à base de membrane de chlorure de polyvinyle (PVC) sont cruellement utilisées dans la détermination de divers ions métalliques, concernant les échantillons industriels et environnementaux. Les ISE représentent de nombreux avantages, notamment la simplicité des procédures, la préparation facile et rapide, le faible coût, les temps des réponses rapides, les plages de concentration étendues, les faibles limites de détection, les réponses stables et le renouvellement.

Il existe de nombreux rapports sur les électrodes sélectifs aux ions membraneux en PVC pour la détermination des ions Fe^{3+} dans divers échantillons.

Les études effectuées par Abdollah Yari [38] et ses collaborateurs sur un nouvel ISE, à base de (E) -N '- ((2-hydroxynaphtalén-3- yl) méthylène) benzohydrazide (HNBH), comme un nouveau support ionique pour la détermination des traces d'ion Fe^{3+} dans des échantillons réels.

Le protocole de préparation de membrane polymérique destiné à la détection ionique consiste à mélanger des proportions en masse de l'ionophore HNBH spécifique à l'ion à dosé, le (Fe^{+3}) avec le chlorure de polyvinyle (PVC) associé à un plastifiant nitrobenzène (NB) en présence d'un additif NaTPB. Puis nous mettons un tube en verre (de 3 à 5mm en haut) dans ce mélange (30% de PVC ,64% de NB, 3% de HNMB ,3% de NaTPB. Tous ces produits secs dissous dans 3 ml de THF qui s'évapore dans l'air ambiante) pendant 10 secondes pour former un tube mince et une membrane transparente (environ de 0,3 mm d'épaisseur) sur la pointe du tube. Le tube préparé est conservé à une température ambiante d'environ 1 h, puis nous remplissons à l'aide d'une solution de remplissage interne de $1,0 \times 10^{-3}$ M, du nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3$.

Finalement, l'électrode proposée immerge dans une solution de nitrate ferrique pendant 24 h. Une électrode en argent / chlorure d'argent est utilisée comme électrode interne. Afin d'optimiser l'approvisionnement des membranes, nous avons testé les différents rapports d'ingrédients et le temps de conditionnement. On utilise les mesures EMF pour déterminer les performances analytiques de ce type de capteur.

Les principaux résultats obtenus sont, en premier lieu, en relation avec le phénomène de complexation entre l'ionophore (HNMB) et les ions de fer (Fe^{3+}).

La structure de HNMB (L, figure 1) contient des atomes d'azote et de donneur d'oxygène, qui représente un support d'ion métallique approprié. Cette structure est la mieux adaptée au Fe^{3+} comme un complexe selon la formule générale $[Fe(L)_2NO_3]$, comme il est représenté dans la **Figure (I.13)**.

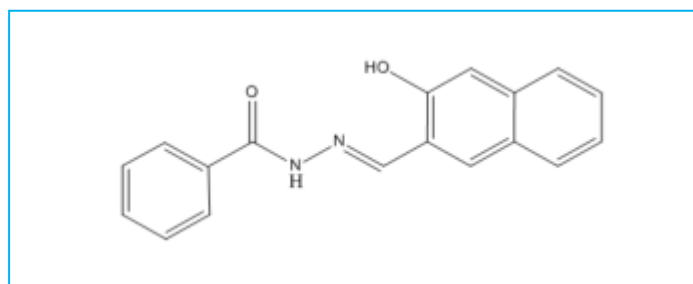


Figure (I.13) : La structure HNMB.

Nous avons fait le titrage d'une quantité appropriée de HNMB avec une solution standard de $Fe(III^+)$ dans la solution organique de THF. Comme le montre cette figure, la réaction souhaitée peut se produire avec succès dans la solution organique qui implique la tendance du ligand à ce complexe de l'ion métallique dans la phase organique.

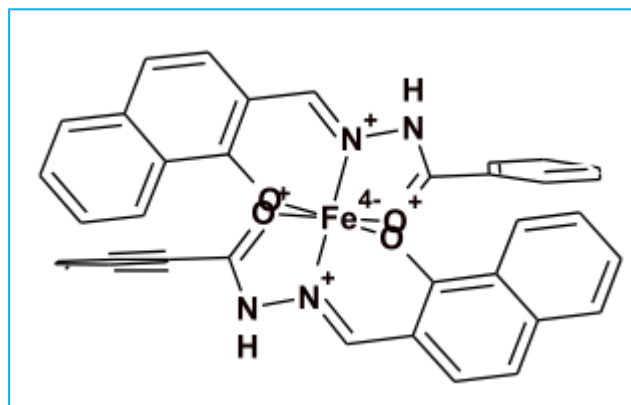


Figure (I.14) : Structure chimique de phénomène de complexation des ions de Fe^{3+} avec HNMB.

Grâce à cette capacité, nous proposons d'intégrer cet ionophore dans un élément de détection de membrane en PVC, comme cœur du capteur potentiométrique, pour la surveillance de l'ion métallique Fe^{3+} .

Cette étude est basée sur la variation des quantités constitutives du membrane et ces propriétés. Les résultats obtenus indiquent que l'électrode présente les meilleures performances avec une composition de membrane de 30% de PVC, 64% de NB, 3% de NaTPB et 3% de HNMB. Cette composition donne une bonne réponse : une grande sensibilité par rapport aux

autres proportions 19.9mV/décade sur une large gamme de concentration de 1.0×10^{-2} à 5.0×10^{-9} M.

L'étude de pH optimale indique que le pH approprié a été choisi dans la plage de 2,4 à 4,0 tel que ces résultats représentent dans les milieux aqueux. Ensuite, nous suivons l'effet de cette composition de membrane sur les solutions non aqueuses, en utilisant des mélanges de différents pourcentages de mélange d'éthanol-eau. Les changements importants dans la plage de concentration et la pente de membrane représentée dans l'échantillon qui contient 20% de mélange éthanol-eau qui donne une meilleure performance représentée par une sensibilité de 21.6 mV/ décade avec une large gamme linéaire de 1.0×10^{-2} à 1.0×10^{-8} M.

Il est appliqué avec succès comme un capteur potentiométrique indicateur pour le titrage de solution de Fe^{3+} ($1,0 \times 10^{-4}$ M) avec de l'EDTA standard $1,0 \times 10^{-3}$ M. La courbe de titrage démontre que le capteur est capable de détecter, avec succès, la quantité d'ion de Fe^{3+} dans les solutions de différents échantillons.

Pour la détection d'ion de Fe^{3+} dans différents échantillons d'eaux, une méthode d'étalonnage est appliquée pour mesurer la concentration en Fe^{3+} , dans les échantillons d'eaux. Les échantillons de fer sont également contrôlés par spectromètre d'absorption atomique (AAS) et la méthode potentiométrique. Les résultats de la méthode potentiométrique et de la spectrométrie d'absorption atomique pour les différents échantillons (l'eau de robinet, l'eau minérale, l'eau de rivière et les eaux usées) indiquent que des meilleurs résultats, soit par la potentiométrie à (9.8ppm) ou AAS à (9.7ppm) par les eaux usées.

La comparaison entre les caractéristiques de performance de l'électrode conçue rapportée dans la littérature, pour les mesures de fer (III) et l'électrode réalisée. Il se voit clairement que cette électrode donne de meilleurs résultats par rapport aux autres.

La confirmation de la sélectivité par réalisation de la méthode (MPM) à base d'électrodes d'ISE, la détection du Fer, ainsi que sur la détection des métaux lourds Na^+ , K^+ , Mo^{6+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{3+} est réalisée. Cette méthode de potentiel apparié (MPM) qui ne repose sur aucune théorie et n'assume pas une certaine équation décrivant la réponse de l'ISE dans une solution mixte. La méthode est basée sur une procédure de mesure des différences potentielles causées par l'augmentation de l'activité cible de l'analyte dans une solution et que, en raison de l'augmentation de l'activité ionique interférente.

Comme conclusion de ce travail : nous constatons que le (E) -N'-((2-hydroxynaphtalén comme support sélectif supérieur dans une membrane de PVC, au cœur d'un capteur potentiométrique pour la détermination de Fe^{3+} dans différents échantillons.

L'électrode illustre une excellente pente de Nernstian de $19,9 \pm 0,3$ mV / décade sur une large gamme linéaire de concentration de $5,0 \times 10^{-9}$ à $1,0 \times 10^{-2}$ M avec une limite de détection de $1,0 \times 10^{-9}$ M de Fe^{3+} en solution. La plage de pH tolérable de 2,4 à 4,0, le temps de réponse de 10 s et la stabilité de mesure pendant 3 mois sont des caractéristiques intéressantes du capteur [38].

I.B.5.2. la préparation d'électrode à base de ((tris (3-(thiophenal) propyl) amine (TTA))

Le protocole de fabrication des membranes à base de ((tris (3-(thiophenal) propyl) amine (TTA)) est mis au point à partir des travaux effectués par Hassan Ali Zamani et al [39], sur les capteurs. pour la détection des ions de Fer, les protocoles de la mise au point du capteur Fe^{3+} ont été optimisés. Le mélange est composé de 2%, 30 %, 67 % et 1 % respectivement Tris (3-(thiophenal) propyl) amine (TTA), PVC et (BA) Benzyle acétate, (NaTPB) sodium tetraphenyl borate, dilué d'environ 4 à 5 ml de THF.

Le résultat du mélange est transféré dans un plat en verre de 2 cm de diamètre. La solution a permis de rester en perte de la teneur en THF et un mélange concentré huileux ont été obtenus. Après, les électrodes sont préparées en formant une membrane de la solution huileuse sur les pointes d'un tube Pyrex de 3-5 mm, en trempe Tube, le mélange concentré pendant une courte durée. Ensuite, les tubes sont maintenus à une température ambiante pendant environ 24 h, avant d'être rempli avec une solution de remplissage interne de $1,0 \times 10^{-3}$ à 3 moles de L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Et a trempé dans une solution de nitrate ferrique de $1,0 \times 10^{-3}$ mole L^{-1} pendant 24 h. La méthode utilisée est une sorte de mesures EMF. Elles sont des mesures de champs électromagnétiques ambiants (environnants), effectués en utilisant des capteurs ou des sondes particuliers, tels que les compteurs EMF. Ces sondes peuvent généralement être considérées comme des antennes, bien qu'elles présentent de différentes caractéristiques. En effet, les sondes ne doivent pas perturber le champ électromagnétique et doivent éviter le couplage et la réflexion autant que possible afin d'obtenir des résultats précis.

Les performances analytiques sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage, dans la gamme de concentration $1,0 \times 10^{-8}$ to $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} avec une limite de détection de $8,3 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} et une sensibilité $19,8 \pm 0,3$ mV decade⁻¹.

La structure de l'ionophore (tris (3-(thiophenal) propyl) amine) :

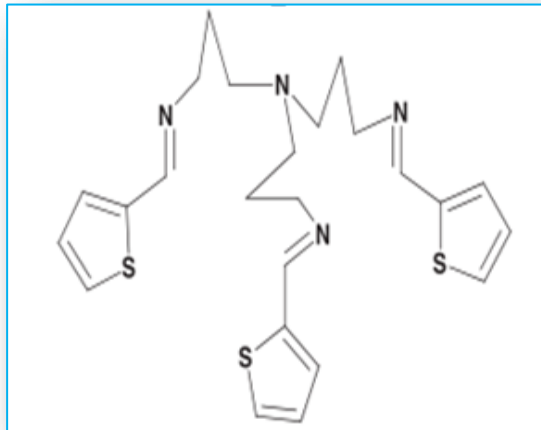


Figure (I.15) : La structure de l'ionophore de TTA.

La confirmation de la sélectivité par réalisation de la méthode (MPM), à base d'électrodes d'ISE, la détection du Fer, ainsi que sur la détection des métaux lourds Sm^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} a été réalisée. Cette méthode de potentiel apparié (MPM) ne repose sur aucune théorie et n'assume pas une certaine équation décrivant la réponse de l'ISE, dans une solution mixte. La méthode est basée sur une procédure de mesure des différences potentielles causées par l'augmentation de l'activité cible de l'analyte, dans la solution et que, en raison de l'augmentation de l'activité ionique interférente.

Dans la performance de l'ensemble d'électrodes, les résultats signifient que si la concentration de ces cations dans un échantillon est approximativement de 1000 fois supérieure à celle des ions Fe (III), le capteur proposé détecte sélectivement les ions fer. La forte sélectivité d'électrode à membrane pour les ions de fer, par rapport aux autres cations usés provient très probablement de la tendance forte et sélective des molécules transporteurs pour les ions fer. Comme l'étude de conductométrie a montré que le K_f de TTA, avec des ions de fer est plus que les autres cations mono, di et trivalent (K_f : $5,24 \times 10^5$).

En conclusion, nous pouvons dire que l'électrode modifiée par le ((tris (3- (thiophenyl) propyl) amine (TTA)) semble être parfaitement adaptée pour la détection de l'ion Fe^{3+} .

Nous constatons que les capteurs résultants produisent une gamme de réponse linéaire de cinq ordres de grandeur avec une pente de $19,8 \pm 0,3$ mV décennie⁻¹, avec une limite de détection de $8,3 \times 10^{-9}$ à 9×10^{-9} mol L⁻¹. Le capteur pourrait être utilisé dans le pH de 2.4-4.3 et le temps de réponse du capteur est inférieur à 10 s, en plus de sa très bonne sélectivité de Fe (III) sur de nombreux ions de transition et d'ions lourds mono-, di- et trivalents (Sm^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} ,

Nd³⁺, Tm³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Fe²⁺). La durée de vie de l'électrode est trouvée au moins 10 semaines. L'électrode est évaluée et appliquée avec succès à la détermination du fer, dans les échantillons d'eaux usées et ces eaux usées avec une bonne précision (Dans certains mélanges cationiques, détection dans la rivière et les eaux usées) [39].

I.B.5.3. la préparation d'électrode à base de N1, N3, N5-tris (2-(2,3-dihydroxybenzylamino)-ethyl)cyclohexane-1,3,5-tricarboxamide(CYCOENCAT,L)

Le protocole de fabrication des membranes à base de N¹,N³,N⁵-tris(2-(2,3-dihydroxybenzylamino)-ethyl)cyclohexane-1,3,5-tricarboxamide(CYCOENCAT,L) mise au point à partir des travaux effectués par Rati Kanta Bera et al sur les capteurs.

Les réponses de capteur tel que la sensibilité et la sélectivité sont dépendants de la nature d'ionophore utilisé, la composition de membrane et les propriétés des plastifiants utilisés.

Les résultats de ces travaux concernant, en premier lieu, la connaissance des meilleurs proportions de la composition de membrane, à partir du changement, à la fois, soit des quantités, soit des plastifiants ou bien, les deux en même temps, il se trouve que la meilleure proportion est celle qui contient 4% de ligand(CYCOENCAT, L), 33% de PVC, 63% de o-NPOE, elle donne de meilleures performances et une grande sensibilité 28(mV/décade), faible limite de détection 8.0×10⁻⁵, large zone linéaire de 1.0×10⁻⁵ à 1.0×10⁻¹. Les activités des ions du métal sont basées sur le coefficient d'activité (γ). Ils sont calculés à partir de la forme modifiée des approximations Debye-Hückel, qui s'applique à tout ion:

$$\log \gamma = -0.511Z^2 \left[\frac{\mu^{1/2}}{(1 + 1.5\mu^{1/2})} - \mu \right] \dots \dots \dots (Eq. I. 14)$$

Où, Z et μ représentent successivement la valence et la force ionique.

Ainsi, la composition optimisée de membrane : ionophore, PVC, o-NPOE 4: 33: 63 a été choisi pour toutes les études précédentes. La reproductibilité de cette électrode a été évaluée en préparant cinq électrodes avec la composition, et le résultat de ces électrodes par rapport aux ions de FER a été mesuré. La moyenne de ces pentes, les limites de détection et les plages dynamiques linéaires de ces cinq électrodes étaient

successivement de $28 \pm 0,3$ mV / décennie, $8 (\pm 0,2) \times 10^{-6}$ M, et $1 (\pm 0,4) \times 10^{-6}$ à $1 (\pm 0,2) \times 10^{-5}$ M.

La performance d'électrode a été étudiée sur une gamme de pH de 1,2-10,0 en utilisant deux concentrations différentes de Fe^{3+} $1,0 \times 10^{-3}$ et $1,0 \times 10^{-4}$ M. Le pH désiré du test tel que le potentiel reste constant sur la plage de pH de 3,0 à 7,0, qui peut être utilisé comme plage de pH de fonctionnement de ce capteur.

L'utilité du système des capteurs est également étudiée en milieu partiel non aqueux qui représente les meilleures performances, avec la même proportion de méthanol-eau, éthanol-eau, du mélange acétone-eau a 10 :90 , une eau naturelle (Nil) dont une grande sensibilité de 28 (mv/décade) et large zone linéaire 1.0×10^{-5} a 1.0×10^{-1} .

Nous nous intéressons aussi à l'étude du coefficient de sélectivité des ions de FER, par rapport aux interférences. Pour le comportement de sélectivité, il est évidemment l'une des caractéristiques les plus importantes d'une électrode d'ion sélective. Pour vérifier la sélectivité de l'électrode à membrane proposée, leur réponse potentielle est réalisée en présence de diverses interférences des ions étrangers tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} et Ag^+ , tels que les ions de potassium qui représentent une grande sélectivité (-1.5) par rapport aux autres interférents. Ce coefficient de sélectivité est déterminée par la méthode d'interférence ionique (FIM) à partir d'une concentration fixe de l'ion interférant ($1,0 \times 10^{-2}$ M) et la variation des quantités d'ion primaire (Fe^{3+}).

Les valeurs EMF sont tracées en fonction de l'inverse de logarithme de l'ion primaire (Fe^{3+}). Ces concentrations d'ions Fe^{3+} (l'inverse de logarithme de Fe^{3+}) correspondant à l'intersection de la zone linéaire précédente, pour calculer $K_{Fe^{3+},M}^{Pot}$, en appliquant l'équation de Nikolsky-Eisenmann.

$$K_{Fe^{3+},M}^{Pot} = a_A/a_B (Z_A/Z_B) \dots \dots \dots (Eq.1.15)$$

Où, a_A et a_B sont respectivement l'activité de l'ion primaire (A) et celle de l'ion interférant (B) ; Z_A et Z_B sont les charges respectifs de (A) et (B). Les valeurs des coefficients sont de l'ordre de 10^{-2} ou moins, surtout les ions métalliques divalents examinés. Indiquant la sélectivité du fonctionnement du capteur au Fe^{3+} qui n'est pas interféré par d'autres ions métalliques même, à une concentration plus élevée.

L'utilité pratique du capteur proposé pour déterminer le point final dans le titrage potentiométrique de la solution Fe^{3+} avec EDTA. Une solution de Fe^{3+} ($10^{-3}M$) a été titrée par EDTA ($1,0 \times 10^{-2}M$), après l'ajustement du pH à 5,0. Nous traçons la courbe de titrage résultant. D'après cette courbe le volume d'EDTA 4.9ml est le volume nécessaire, pour la formation du complexe d'ion de fer avec l'EDTA [40].

I.B.5.4. La préparation d'électrode à base de l'ionophore (2-Hydroxyméthyl-15-crown-5)

Le protocole de fabrication des membranes à base de (2-Hydroxyméthyl-15-crown-5) a été mis au point à partir des travaux effectués par Omer Isildak et al sur les capteurs. Le mélange est composé d'ionophore (4 %, w/w), plastifiant (BEHS) (65.0 %, w/w), potassium tetrakis (p-chlorophenyl) borate (1%, w/w) et PVC (30 %, w/w). Il a été dissout dans 5 ml de THF. L'électrode de travail est une électrode de graphite qui a d'ailleurs besoin du protocole de préparation comme suit : la partie sensible d'électrode a été nettoyé avec un protocole de nettoyage et mit dans une solution de THF de concentration (1.0:0.5 w/w), puis, nous ajoutons une poudre de graphite de concentration (1.0:1.0 w/w) et les laisser a 40 C°. En fin, on met l'électrode de travaille dans la membrane préparée 3 fois, pour assurer que celle-ci est collectée, aux partie sensible d'électrode, la laissant dans une atmosphère, pour 3 heures.

L'ionophore utilisée est neutre comme le démontre la structure (voir Figure (I.16)) :

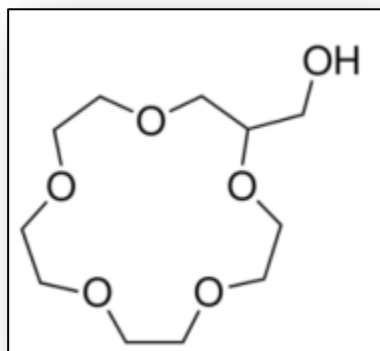


Figure (I.16) : Structure de l'ionophore "2-Hydroxyméthyl-15-crown-5".

Ce capteur a été utilisé dans plusieurs essais, pour calculer le coefficient de sélectivité, par la relation suivant:

$$- \text{Log } K_{Fe^{3+}, M^{2+}}^{Pot}$$

Pour tracer la courbe de coefficient de sélectivité par rapports aux ions suivants

: $Fe^{3+}, NH_4^+, K^+, Na^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}$.

Puis, nous faisons des essais basés sur l'application de différents potentiels en fonction du temps sur différents métaux (Na^{+2} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , K^{+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}) tant que la concentration de chaque métal est égale à 10^{-2} , tel que la réponse des ions Fe^{3+} , c'est les meilleurs parmi les autres interférents. Enfin la dernière expérience concernant la réponse des capteurs fonctionnels, dans les milieux basiques par la mise à l'épreuve de différents potentiels, dans différentes zones de Ph(basique), qui varie entre 7,10,14, toujours en fonction du temps.

Le changement de potentiel est suivi par la relation de Nernst. Elle est représentée par la variation du potentiel en fonction de $-\log c$ de différents métaux et d'après cette relation, nous pouvons déduire la courbe de calibrage, d'après les conditions optimums. Il atteint une large zone linéaire 1.0×10^{-1} à 1.0×10^{-5} mol L⁻¹ avec une limite de détection 1.0×10^{-6} mol L⁻¹. Ce capteur démontre une grande stabilité au cours de 2 mois, lorsqu'il est conservé à une température variable entre 4 et 10 C°. Il est également économique et facile à préparer, mais aussi le temps de réponse est efficace (8s).

I.B.6. Etude bibliographique sur les différents ionophores avec leurs réponses

Tableau (I.2) : Etude bibliographique sur les différentes ionophores avec leurs réponses depuis 2011 jusqu'aux 2016.

N°.	l'ionophore	Sensibilité (mV/decade)	LOD	La zone linéaire	Réf
1	S-methyl N-(methylcarbamoxyloxy) Thioacetimidate	21.2 ± 0.2	-	1.0×10 ⁻¹ - 9.1×10 ⁻⁶	[41]
2	3-(2-diethylamino-ethylimino)-1,3 dihydro-indol-2-one	26 ± 1	5.5×10 ⁻⁷	5.0×10 ⁻² - 2.0×10 ⁻⁶	[42]
3	2-[(thiophen-2-yl) methyleneamino]isoindoline1,3- Dione	20.1 ± 0.3	5.0×10 ⁻⁷	1.0×10 ⁻² - 1.0×10 ⁻⁶	[43]
4	N, N'bis (2,6diisopropylphey)-1,4- diaza-1,3-butadiene)	19.9 ± 0.3	4.5×10 ⁻⁷	1.0×10 ⁻² - 1.0×10 ⁻⁶	[44]
5	(2-Hydroxymethyl-15-crown-5)	-	1.2×10 ⁻⁶	1.0×10 ⁻² - 8.0×10 ⁻⁶	[45]
6	2-methyl-6-(4 methylenecyclohex-2- en-1-yl) hept-2-en-4-one	18.5 ± 0.9	4.3×10 ⁻⁷	1.0×10 ⁻² - 4.3×10 ⁻⁷	[46]

7	9-ethylacenaphtho[1,2-b] quinoxaline	19.5 ± 0.3	9.6×10 ⁻⁸	5.0×10 ⁻² 2.3×10 ⁻⁷	- [47]
8	(E)-N'-((2-hydroxynaphthalen-3-yl)methylene)benzohydrazide	19.9 ± 0.3	1.0×10 ⁻⁹	1.0×10 ⁻² 5.0×10 ⁻⁹	- [38]

I.B.7. CONCLUSION

L'utilisation de capteur s'avère indispensable pour assurer un bon suivi ; surtout quand il vient compléter les détecteurs et les instruments traditionnels, sachant qu'il existe toujours un décalage dans le temps entre l'échantillonnage et la réalisation des mesures ; ou le contrôle en continu, in situ, et en temps réel devient actuellement une nécessité à laquelle peuvent répondre ces capteurs ; ils sont simple, facile à utiliser, de bonne reproductibilité et sensibilité. Tous les capteurs présentent, en général, deux parties distinctes : une première partie qui a pour rôle de détecter un événement et une deuxième partie qui a pour rôle de traduire l'événement en une grandeur généralement électrique.

Pour choisir correctement un capteur, il faudra définir tout d'abord [5].

Le type d'évènement à détecter, la nature de l'évènement, la grandeur de l'évènement et l'environnement de l'évènement.

En fonction de ces paramètres on pourra effectuer un ou plusieurs choix pour un type de détection. D'autres éléments peuvent permettre de cibler précisément le capteur à utiliser :

Ses performances, son encombrement, sa fiabilité, la nature du signal délivré par le capteur (Électrique, pneumatique), son prix. On a vu aussi quelques ionophores qui détectent les ions de fer avec différentes méthodes d'analyse. Suivant le littérature, on peut dire que l'ionophore joue un rôle très important à cause de leur sélectivités aux polluants mais on peut dire aussi que la composition de membrane, leur proportion la nature de produit a aussi un impact sur les performances des capteurs.

- [1] Callender, E. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, (2003) pp. 67- 105.
- [2] M Popescu, J Blanchard, J Carré. Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières. Édition Lavoisier Technique et documentation, (1998).
- [3] C Bliefert., R Perraud. Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets. Traduction et adaptation de l'allemand. 1re Edition de boeck. (2004) pp. 369- 388.
- [4] M Gérard Miquel et al. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport d'information n° 261, fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. tech, déposé le (2000-2001).
- [5] M Dietrich Klinghardt. Les métaux lourds et leurs effets sur la santé. Conférence à l'école polytechnique de Zurich, le 14 mai 1998.
- [6] P Duverneuil, B Fnouillet, C Chaffot. Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents. État de l'art. Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris, (1997).
- [7]http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml.
- [8] ATSDR : Agence américaine des substances toxiques et du registre des maladie (Agency for Toxic Substances and DISEASE Registry), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>
Chapitre I: Bibliographie 38.
- [9] USEPA : Agence américaine de la protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency): base de données IRIS (Integrated Risk Information System),<http://www.epa.gov/iris/>
- [10] Classification de l'union européen, <http://www.kémi.se/nclass/default.asp>
- [11] IARC-CIRC : International agency for Research on cancer, Word HEALTH Organization Centre international de recherche sur le cancer, Organisation mondiale de la santé :<http://www.iarc.fr/>
- [12] Fiche toxicologique IRERIS: <http://www.ineris.fr/>.
- [13] Pehkonen S., Erel Y., and Hoffmann, M. R.; Simultaneous Spectrophotometric measurement of Fe(II) and Fe(III) in cloud and fogwater. Environ. Sci. Technol (1992).
- [14] Manceau A., Nagy L., Spadini L., Ragnarsdottir K.V. Influence of anionic layer structure of Fe-Oxyhydroxides on the structure of Cd surface complexes, J. Colloid Interface Sci., 228 (2000) 306 – 316.
- [15] Oliver B.G. et Cosgrove E.G : Metal concentrations in the sewage, effluents (1975).
- [16] Fourth annual report ; Conseil de la qualité de l'eau des Grands Lacs (1976).
- [17] Faust B.C. et Hoigné J. Atmospheric Environment (1990).
- [18] Behra P. et Sigg L. Nature (1990).
- [19] Zinder B., G. Furrer, W. Stumm, The coordination chemistry of weathering. Dissociation of Fe(III) oxides, Geochim. Cosmochim. Acta 50 (1986) 1861 – 1869.
- [20] Mestankova H, G. Mailhot, J.-F. Pilichoski, Mineralisation of Monuron photoinduced by Fe(III) in aqueous solution, (2004).
- [21] Neff D., Descostes M. et Dillmann P. Mécanismes de corrosion à long terme des aciers nonalliés. Apport des calculs de solubilité des produits de corrosion du fer à l'étude des analogues archéologiques. CEA : Saclay. (2004) p.157.
- [22] Gallard H, De Laat J and Legube B.; 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. Wat Res, 13(1999) 2929-2936.
- [23] Sulzberger B., Laubscher H. et Karametaxas G. Aquatic and surface Photochemistry. (1994).

- [24] Georges Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Edition : 4, Publié par Dunod , 816. (1993).
- [25] Vessereau A. Essais inter laboratoires pour l'estimation de la fidélité des méthodes d'essais. *Revue de statistique Appliquée*. 22 (1974) 5- 48.
- [26] S. Sukanuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi, "SO₂ gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism", *Solid State Ionics*, Vol. 126 (1999) 175-17.
- [27] M. MEHRVAR, M. ABDI; Recent developments, characteristics, and potential applications of electrochemical biosensors; *Analytical Sciences*; 20 (2004) 1113 - 1126.
- [28] Céline CHOUTEAU, "Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales," Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, N° d'ordre 04- ISAL-0066, (2004).
- [29] H. H. van den Vlekkert and N. F. de Rooij A. Van den Berg and A. Grisel, "Multi-ion sensing system based on glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET", *Sensors and Actuators B*, Vol. 1 (1990) 395-400.
- [30] Cédric AYELA, "Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel", Thèse de doctorat, Université PaulSabatier-ToulouseIII, (2007).
- [31] D. Xie, Y. Jiang, W. Pan and Y. Li, "A novel microsensor fabricated with charge-flow transistor and a Langmuir-Blodgett organic semiconductor film", *Thin Solid Films*, Vol. 424 (2003) 247-252.
- [32] Iryna Humenyuk, "Développement des microcapteurs chimiques Chemfets pour l'analyse de l'eau", thèse de doctorat, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2005).
- [33] Bansi D. Malhotra, Rahul Singhal, Asha Chaubey, Sandeep K. Sharma and Ashok Kumar, "Recent trends in biosensors", *Current Applied Physics*, Vol. 5 (2005) 92-97.
- [34] F. Reymond, D. Fermín, Hye Jin Lee, H. Girault , "Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications", *Electrochimica Acta*, Vol. 45 (2000) 2647-2662.
- [35] M.I.Rahmi ;Etude et modélisation d'électrodes a membrane polymère indicatrices d'ions. Application à la détection des tensioactifs ionique ; Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (2000).
- [36] Joseph R. Stetter, William R. Penrose ;Sensors, Chemical sensors, Electrochemical sensors, and ECS ; *journal of the electrochemical society*; 150 (2) (2003) S11-S16.
- [37] P. Clechet, N. Jaffrezic-Renault et C. Martelet, Les capteurs électrochimiques microniques ; *Journal de physique IV, Colloque C1, supplément au journal de physique III* ; 4 (1994) C1 283-293.
- [38] Abdollah Yari, Marzieh Bagheri et Mahdieh Ghazizadeh, A Novel Iron(III) Potentiometric Sensor Based on (E)-N'-((2-hydroxynaphthalen-3-yl)methylene)benzohydrazide , *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 7 (2016) 1-12.
- [39] Hassan Ali Zamani , Mohammad Reza Ganjali , Farnoush Faridbod , Masoud Salavati-Niasari, Heptadentate Schiff-base based PVC membrane sensor for Fe(III) ion determination in water samples, *Materials Science and Engineering C* (2012), 564-568.
- [40] Rati Kanta Bera, Suban K Sahoo, Minati Baral and B. K. Kanung, A Novel Iron(III) Selective Membrane Electrode Containing a Tripodal Polycatacholamine as Sensor (2011).
- [41] V. K. Gupta, B. Sethi, N. Upadhyay, S. Kumar, R. Singh and L. P. Singh, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 650.
- [42] I. Sheikshoaie, T. Shampur, A. Mostafavi and S. Y. Ebrahimipur, *Bull. Chem. Soc. Ethiopy*, 26 (2012) 65.

- [43] H. A. Zamani and F. Faridbod, *J. Anal. Chem.*, 69 (2014) 1073.
- [44] H. Wang, Z. Yan, S. Zhang, X. Wen and Y. Kang, *Desalin. Water Treat.*, (2015) 1.
- [45] O. Isildak and O. Durgun, *Int. J. Engin. Appl. Sci.*, 2 (2015) 1.
- [46] T. A. Ali, G. G. Mohamed and A. H. Farag, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 564.
- [47] F. Mizani, M. R. Ganjali, F. Faridbod and S. Esmaeilnia, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013)10473.

Chapitre II

**CARACTERISATION DES SUBSTANCES CIBLES ET DES IONOPHORES
UTILISES**

II.1. INTRODUCTION

Les zéolithes sont des matériaux qui ont fasciné les hommes dès leur découverte par A.F. Crönstedt (zeo-lithos ou la pierre qui bout) en Suède en 1756. Il s'agissait alors de la stilbite, un aluminosilicate hydraté. Pendant plus de deux cents ans, les zéolithes furent des minéraux de collection des musées d'histoire naturelle avec de beaux cristaux naturels. La synthèse artificielle de tels minéraux s'est développée dès les années 1950 pour leurs propriétés d'adsorption spécifique, de catalyse et d'échange ionique (détergents). Actuellement plus de 130 zéolithes ont été synthétisées contre une quarantaine trouvée dans la nature.

Les propriétés remarquables de ces solides microporeux parfaitement cristallisés sont mises à profit dans des domaines nombreux et variés allant :

- de la détergence (ex. composant des lessives pour l'adoucissement de l'eau par échange des cations calcium et magnésium);
- au séchage du gaz naturel, etc., de l'air (ex. doubles vitrages), à la purification, à la séparation économique d'isomères (ex. tamisage moléculaire des n- et iso-alcanes), de l'oxygène de l'air, etc. par adsorption;
- à la catalyse de nombreuses réactions, etc.

II.2. Histoire des zéolithes

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il ya 250 ans, par le minéralogiste suédois Crönstedt d'un minéral (la stilbite) qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme [1]. À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Crönstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs zeo et lithos : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (joaillerie). C'est l'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.). Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être)

particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques [2]. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines (Tableau II.1).

– l'adsorption d'abord pour le séchage des gaz réfrigérants et du gaz naturel puis pour la séparation n/isobutane sur la zéolithe A (procédé Isosiv, 1959);

Tableau. II.1 : Étapes clés du développement des zéolithes synthétiques.

1930-1940	Travaux pionniers de Barrer en synthèse et adsorption
1949-1954 1954	Découverte et synthèse des zéolithes A, X, Y (Milton, Breck) Commercialisation des zéolithes A, X, Y (Union Carbide) Applications en : – séchage, séparation n-isoalcanes (Union Carbide, 1959) – catalyse : isomérisation Y (Union Carbide, 1959), craquage X (Mobil, 1962) – échange d'ion : zéolithe A en remplacement des phosphates dans les détergents (Henkel, 1974) Synthèses de zéolithes (MFI, BEA) riches en silice (Mobil) Applications de la zéolithe MFI dans des procédés à sélectivité de forme : – conversion du méthanol en essence (années 1970, MTG Nouvelle-Zélande, 1986) – déparaffinage (1981) – isomérisation des xylènes (1974)
1980 (années) 1982-1986	Synthèse secondaire (désalumination, substitution isomorphique) Synthèse d'aluminophosphates, SAPO, MeAPO, etc. (Union Carbide) Applications en : – isodéparaffinage (SAPO11, Chevron, 1997) – conversion du méthanol en oléfines MTO (SAPO34, UOP-Norsk Hydro)
1983	Synthèse de titanosilicalites TS1 (Enichem)

1992	Application en hydroxylation du phénol (1986) Synthèse de tamis moléculaires mésoporeux MCM41 (Mobil)
1994, 1998	Zéolithes nanocristallines, Délamination (Corma)

- la catalyse avec l'utilisation des zéolithes X et Y en isomérisation (1959) et craquage (1962);
- l'échange d'ions avec le remplacement dans les détergents des polyphosphates polluants (1974) par la zéolithe A.

II.3. Structure poreuse et sites actifs des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés de formule générale $M_{2/n}O, Al_2O_3, zSiO_2$ où n est la valence du cation M et où z peut varier de 2 (règle de Lowenstein) à l'infini. Structurellement, les zéolithes sont des polymères cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) liés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous-unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (les mailles élémentaires). Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å (micropores). Pour l'essentiel, les processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores de taille très voisine des molécules.

La formule structurale des zéolithes c'est-à-dire la composition des mailles élémentaires s'écrit : $M_{x/n} (AlO_2)_x (SiO_2)_y$ où n est la valence du cation M , $x+y$ le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- par maille élémentaire et y/x le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale unité (règle de Lowenstein) à l'infini.

II.3. 1. Structure poreuse [3]

La séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytiques (la très grande majorité des sites actifs sont situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3–4,5 Å);
- zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5–6 Å);

– zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å).

II.4.Nomenclature

Il n'y a pas eu de développement de méthode de nomenclature systématique pour les zéolithes. Ainsi, les premiers matériaux synthétiques découverts par Milton, Breck et leurs collaborateurs de l'entreprise Union Carbide sont indexés par des lettres de l'alphabet latin i.e. les zéolithes A, B, X, Y, L. L'utilisation de lettres grecques a été lancée avec Mobil pour les zéolithes alpha, beta, et omega. La plupart des zéolithes synthétiques ayant la même topologie structurale que celle des zéolithes minérales naturelles portent le même nom que ces dernières, comme par exemple la mordenite, chabazite, erionite et offretite synthétiques. L'atlas des zéolithes [4] (1ère édition en 1978 ; 2ème édition en 1987 ; 3ème édition en 1992 ; et 4ème édition en 1996) établi par l'IZA (International Zeolite Association) attribue un code de trois lettres pour désigner chaque « type de réseau » ou « topologie » connue pour ces matériaux. On définit sous le terme de « topologie » la façon avec laquelle sont connectés les atomes des tétraèdres du réseau les uns avec les autres dans la symétrie la plus élevée possible indépendamment de la composition chimique. En d'autres termes, ce terme définit la taille et la forme des pores, la dimension des canaux dans le système, le volume et l'arrangement des cages et le type de sites cationiques disponibles.

Les codes attribués les plus connus sont : FAU pour les matériaux ayant la topologie de la faujasite, e.g., les zéolithes X et Y, MOR pour la topologie de la mordenite, MFI pour les topologies de la ZSM-5 et les silicates, LTA pour la zéolithe A, et AFI pour la topologie des aluminophosphate $AlPO_4^{5-}$. L'ajout de nouvelles structures dans l'Atlas des zéolithes doit être examiné et accepté par l'IZA. La variété des topologies de zéolithes et de leur composition chimique confère à ces dernières une large variété de propriétés pour des applications dans l'échange ionique, l'adsorption sélective et la séparation des mélanges gazeux ainsi qu'en catalyse. Tout cela contribue à faire des zéolithes des matériaux très répandus dans le monde industriel.

II.5.Caractérisation

Afin de pouvoir établir des relations entre les propriétés chimiques et physicochimiques des zéolithes d'un côté et leurs propriétés catalytiques et de sorption de l'autre, il s'est avéré crucial d'avoir des informations sur les caractéristiques structurales, et chimiques de ces matériaux. De telles relations sont

d'une très grande importance parce qu'elles permettent un développement bien contrôlé de nouveaux adsorbants, catalyseurs et matériaux. Différentes techniques de caractérisation existent, chacune d'elles fournissant des informations sur des aspects particuliers du matériau étudié. Le plus souvent, il est nécessaire de coupler les techniques d'analyse afin d'avoir une description la plus précise possible de la zéolithe. En générale, la caractérisation des zéolithes donne des informations sur : (i) la structure et la morphologie, (ii) la composition chimique, (iii) la capacité à adsorber et retenir des molécules et (iv) la capacité à convertir chimiquement ses molécules.

II.6. Généralités sur les ionophores utilisés pour la détection des ions: Fe^{3+}

II.6.1. La zéolithe de type FAUJASITE (FAU)

Le nom de faujasite dérive du celui d'un géologue et vulcanologue français: Barthelemy Faujas de Saint Fond (1741-1819). La faujasite est un alumino-silicate nanoporeux de maille cubique $Fd\bar{3}m$. Parmi les nombreuses structures zéolithiques existantes, une des plus connues est sans conteste la zéolithe de type structural FAU (pour faujasite) du fait de sa forte utilisation en procédés industriels, tels que le craquage des coupes pétrolières lourdes, résultant en d'importants travaux de recherche et en une littérature scientifique abondante. Existant à l'état naturel (composition chimique de la faujasite $[(Ca_xMg_y(Na_2)_z(H_2O)_{240}) [Al_{58}Si_{134}O_{384}]-FAU, [5]$ avec $(x+y+z) = 29$), deux zéolithes synthétiques majeures sont à retenir : la zéolithe Y, dont le rapport molaire Si/Al est supérieur à 1,5 ; et la zéolithe X, dont le rapport molaire Si/Al est compris entre 1 et 1,5. Leur structure est formée par l'assemblage de CBU "sod" (cages sodalite) constituées de 24 tétraèdres TO_4 , reliées entre elles par des SBU "6-6" (appelées communément "d6R") selon une symétrie de type centre d'inversion. Ces unités de construction sont présentées sur la Figure (II.1).



Figure (II.1) : Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural FAU [6].

La structure de la faujasite est caractérisée par deux types d'unités secondaires, les prismes hexagonaux et les cages sodalites dont la connexion particulière aboutit à la formation d'une large cavité dite supercage de diamètre intérieure d'environ 11 Å. La largeur de cette cavité permet à de nombreuses molécules hôtes d'y pénétrer ce qui n'est pas toujours le cas pour les prismes hexagonaux et les sodalites cages dont les diamètres de leurs orifices sont beaucoup plus petits. Seules les molécules de petites dimensions telles que le dihydrogène¹⁹ peuvent pénétrer dans les sodalites cages. Le monoxyde de carbone sur lequel nous travaillons au cours de cette thèse ne peut pénétrer que dans la supercage [7,8]. La connectivité entre ces différentes unités et cavités est assurée grâce à trois types de fenêtres: les fenêtres hexagonales, appelées aussi fenêtres à 6T, qui lient les prismes hexagonaux avec les cages sodalites et/ou ces derniers avec les supercages, les fenêtres carrées (fenêtres à 4T) qui lient les prismes hexagonaux et/ou les cages sodalites à la supercage, et les fenêtres dodécaédriques (fenêtre à 12T) qui séparent les supercages entre elles. La figure ci-dessous regroupe les images d'une maille de faujasite avec les différentes unités qui la constituent.

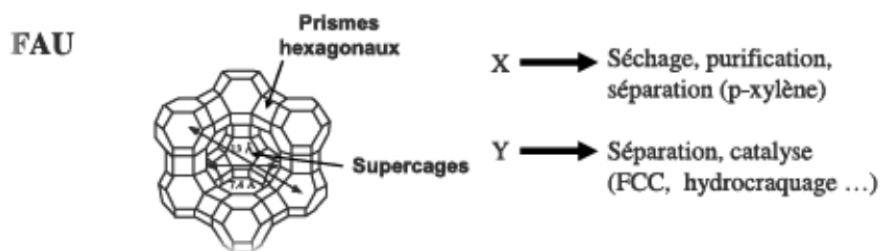


Figure (II.2) : Structure poreuse de zéolithe FAU correspond à la structure Faujasite.

Tableau (II.2) : Caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite des espèces extra charpentes. La classification a été proposée par Smith et al [9].

Site cationique	Multiplicité	Localisation	Description
I	16	Prisme hexagonal	Centre du prisme hexagonal. Coordination octaédrique par les oxygènes.
I	32	Cage sodalite	Sur l'axe [111] près d'une fenêtre du prisme hexagonal. Coordonné à 3 oxygènes.
II	32		Sur l'axe [111], près d'une fenêtre hexagonale donnant sur la supercage.
U	8		Centre de la cage sodalite.
II	32	Supercage	Sur l'axe [III], au centre d'une fenêtre hexagonale entre la cage sodalite et la supercage. Coordonné à 3 oxygènes. Souvent regroupé avec le site II*.
II	32		Sur l'axe [111] dans la supercage, proche d'une fenêtre hexagonale donnant sur une cage sodalite. Souvent considéré comme un site II. Coordonné à 3 oxygènes.
III	48		Près des fenêtres tétraogonales, centré par rapport à la fenêtre
III	96		Proche de la fenêtre tétraogonale, mais décalé par rapport à son centre.
IV	8		Centre des supercages.
V	8		Centre de la fenêtre dodécagonale séparant deux supercages.
J	96		Dans la fenêtre dodécagonale, proche d'une fenêtre tétraogonale.

II.6.2. La zéolithe de type CHABAZITE (CHA)

La chabazite n'est pas une espèce minérale mais désigne une série de quatre espèces du groupe des silicates, sous-groupe des tectosilicates de la famille des zéolites qui sont trigonales, isométriques, agrées par l'I.M.A. : la chabazite-Ca, chabazite-K, chabazite-Na, chabazite-Sr. [10].



Chabazite

II.6.2.1. Identification

Les Zéolithes chabazite sont des roches d'origine volcanique microporeuses. Ce sont des aluminosilicates à la surface de contact très importante, qui leur confère des usages multiples:

II.6.2.2. Usages courants de la zéolithe chabazite:

En agriculture, la Zéolithe sert de rétenteurs de cations, de micro vie, d'oligoéléments, et d'eau. Elle augmente considérablement la capacité d'échanges cationiques, notamment en incorporant 10 à 15% de zéolithe au substrat horticole.

Très utilisée aussi pour la culture du bonzaï cactus et des plantes arides, comme substrat seul.

En aquariophilie, les micros cavités qui structurent cette roche constituent un abri idéal pour la prolifération de bactéries aquatiques bénéfiques, tout en régulant le taux de nitrates.

Pour la filtration de l'eau (piscines par exemple), la Zéolithe présente un avantage majeur comparé aux agents de filtration habituels tels que le sable. En effet le sable a une finesse de filtration de 40 μ alors que la Zéolithe filtre à partir de 5 μ . Par ailleurs, la zéolithe a une excellente capacité de filtration des métaux lourds.

II.6.2.3. Famille des Chabazites :

- Chabazite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)
- Willhendersonite (Silice-Aluminium-Potassium-Calcium hydraté) Cowlesite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)
- Dachiardite (Silice-Aluminium-Calcium-Sodium-Potassium hydraté)
- Edingtonite (Silice-Aluminium-Baryum-Calcium hydraté)
- Epistilbite (Silice-Aluminium-Calcium hydraté)

- Erionite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Calcium hydraté)
- Ferrierite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Magnésium-Calcium hydraté)
- Herschelite (Silice-Aluminium-Sodium-Potassium-Calcium hydraté)

II.6.3. La zéolithe de type ZSM-5

Le type structural MFI (Mobil Five) a d'abord été obtenu de manière synthétique dès 1972, en présence d'agents structurants tels que les cations tétraalkylammoniums, [11,12] dont le cation tétrapropylammonium qui permet d'obtenir la meilleure spécificité vis-à-vis d'autres types structuraux proches. [13] Plusieurs autres composés organiques, tels que la propylamine, le 1-propanol ou le 1,6-diaminohexane, permettent également de synthétiser sélectivement ce type structural. [14,15] La zéolithe mutinaite, analogue naturel à ces zéolithes fut découverte par la suite en Antarctique, en 1997. [16] Selon le rapport Si/Al de la charpente minérale, ce type structural se décline sous une forme purement silicique, appelée Silicalite-1, et sous une forme aluminosilicate, appelée ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil). La composition chimique de la zéolithe ZSM-5 est la suivante : $[Na_n (H_2O)_{16}] [Al_n Si_{(96-n)} O_{192}]$ -MFI, avec $n < 27$. Sa structure est complexe, composée de CBU à la géométrie variée, illustrées sur la Figure (II.3).

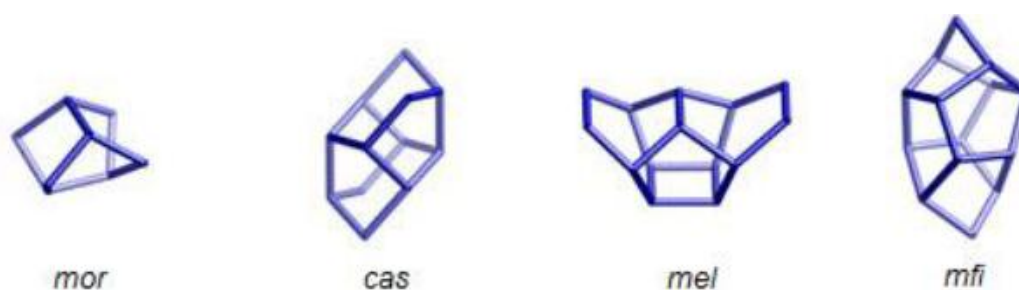


Figure (II.3) : Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural MFI [6]

Sa structure de symétrie orthorhombique, présentée sur la Figure II.3, est composée de 96 tétraèdres définissant un réseau tridimensionnel, incluant des canaux interconnectés droits et sinusoïdaux. Ses paramètres de maille sont $a = 20,1 \text{ \AA}$, $b = 20,0 \text{ \AA}$ et $c = 13,4 \text{ \AA}$. Le diamètre d'ouverture des pores est compris entre 5,1 et 5,5 \AA , pour une ouverture de 10 atomes T (Si, Al). Sa densité de squelette est égale à 17,9 T/1000 \AA . Il convient de noter que dans le cas de charpentes de zéolithe ZSM-5 d'un rapport molaire Si/Al supérieur à 70, une transition structurale de type orthorhombique vers monoclinique est observée après calcination. [17,18].

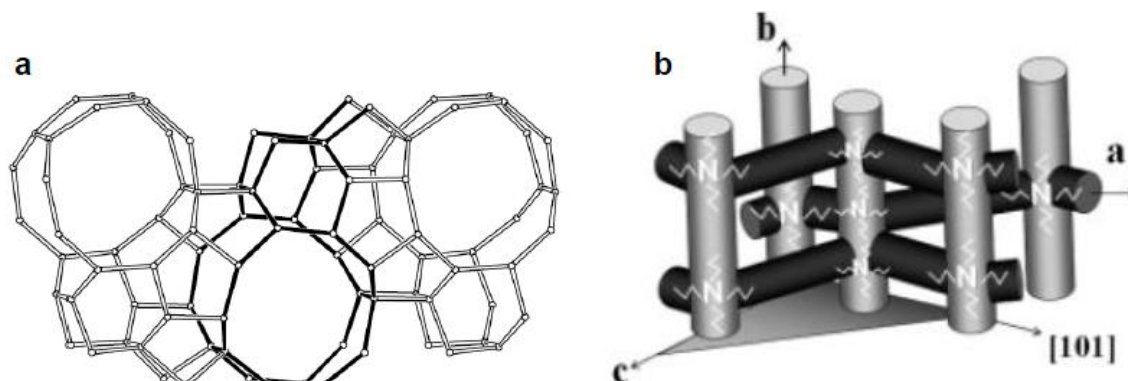


Figure (II.4) : Configuration des cavités de topologie MFI vue selon un canal sinusoïdal (a) [19] et localisation de l'agent structurant classique, le cation tétrapropylammonium, au sein de la structure zéolithique constituée d'un agencement de canaux droits et sinusoïdaux interconnectés (b)[20]

La géométrie spécifique des canaux de la zéolithe ZSM-5 lui permet une sélectivité de forme unique trouvant intérêt en catalyse d'isomérisation d'hydrocarbures, mais également pour la production d'essence à partir de syngaz (procédé Fischer-Tropsch).

II.6.4. L'ionophore éther-couronne (18C6)

II.6.4. 1. Introduction

Ce qui rend les éthers couronnes assez importants, c'est leur propriété de recevoir des ions métalliques à l'intérieur de leur cavité [1a, 1c], en particulier leur sélectivité envers les métaux alcalins et alcalino-terreux qui sont très abondants en nature.

Donald J CRAM, Jean-Marie LEHN, Charles J PEDERSEN, ont reçu le prix Nobel de chimie en 1987 pour le développement et l'utilisation de molécules ayant des structures spécifiques et hautement sélectives [21]. Pourquoi un tel engouement pour ces molécules? Les polyéthers cycliques nommés polymères ont tout d'abord été préparés par LUTTRINGHAUS et ZIEGLER [22]. Mais ce n'est qu'en 1967 que la chimie des composés couronnes a fait sa réelle apparition avec PEDERSEN. En essayant d'améliorer un procédé de polymérisation des oléfines, catalysées par des complexes vanadium, PEDERSEN a mis en évidence la formation d'un composé qui avait l'aspect de cristaux blancs fibreux, insolubles dans le méthanol. Ce fut le premier éther couronne que l'on nomma par la suite Dibenzo-18-crown-6 (Figure II.5). On peut remercier PEDERSEN d'avoir été suffisamment intrigué pour essayer de dissoudre ce composé dans le méthanol en présence de NaOH et d'avoir trouvé que l'augmentation de solubilité n'était pas due à l'alcalinité du milieu mais à la présence

d'ions Na^+ . De cette observation était née la principale propriété de ces composés à savoir la formation de complexes stables avec des ions de métaux alcalins.

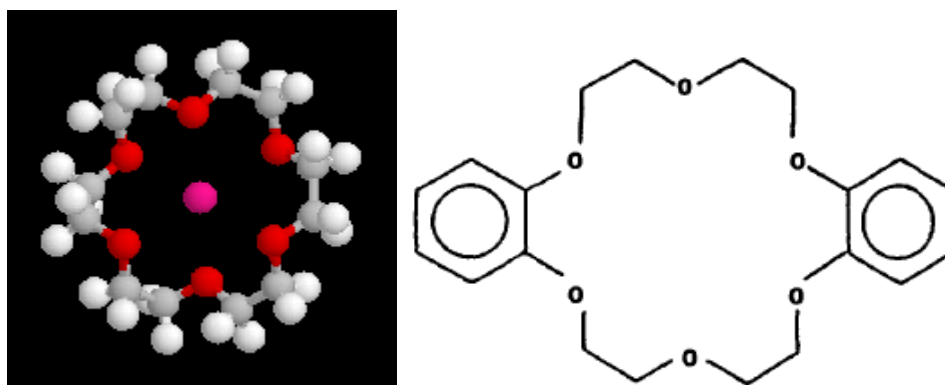


Figure (II.5) : Représentation de l'éther couronne DB18C6 [23].

L'image de gauche représente l'éther couronne [18]O6. Dans la nomenclature internationale on le nomme : 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxacyclooctadécane.

II.6.4.2. Nomenclature

PEDERSEN a proposé une nomenclature simplifiée pour dénommer les éthers couronnes de la façon la plus pratique et la plus judicieuse ; les règles de nomenclature IUPAC étant trop longues et trop complexes. Par exemple l'éther-couronne Dibenzo-18-crown-6 aurait comme dénomination "2, 3, 11, 12-dibenzo-1, 4,7, 10, 13, 16-hexaoxacyclooctadeca-2, 11-diene".

La règle générale est la suivante:

Pour les éther-couronnes possédant un cycle aromatique ou cyclohexyl on nommera :

- le type et le nombre de groupements substitués sur le cycle polyéther, dans notre exemple : "dibenzo",
- le nombre total d'atomes constituant le squelette du cycle de l'éther couronne, ici 18,
- le terme "crown" ou "c",
- le nombre d'atomes d'oxygène donneurs composant la cavité de l'éther couronne, pour notre exemple nous avons six atomes d'oxygène.

Pour les éther-couronnes sans groupements substitués le nom du composé sera défini comme suit:

- le nombre total d'atomes formant le cycle de l'éther-couronne,
- le terme "crown" ou "c",
- le nombre d'atomes d'oxygène donneurs.

Ces règles de nomenclature ne peuvent pas toujours décrire le mode exact de liaison,

la position des substituants, la position des groupements alkyl sur le cycle couronne, mais néanmoins ces règles sont très pratiques pour décrire les structures simples de la plupart des éther-couronnes commercialisés [24].

Tableau (II.3) : Diamètre de la cavité de quelques éthers couronnes [24].

Ether couronne	Diamètre de la cavité de l'éther-couronnes (Å)
12C4	1,2-1,5
15C5	1,7-2,2
18C6	2,6-3,2
21C7	3,4-4,3
24C8	4,5-5,6

II.6.4.3. Classification des éthers couronnes

Vue la diversité de ces composés, on a établi une classification et une topologie, déterminées par le nombre d'atomes donneurs et la chaîne caractéristique de chaque classe de composés Figure (II.5). Tout d'abord, les coronands ou plus communément appelés éther-couronne (molécule 1) sont des polyéthers macrocycliques ou les atomes d'oxygène sont séparés par des groupements $(CH_2)_n$ ou des groupements ortho phénylène.

Les cryptands (molécule 2), polyéthers macrobicycliques désignés et étudiés par LEHN, sont caractérisés par leur structure polycyclique et les têtes de ponts de ces composés sont constituées d'unités $N(CH_2)_3$.

Les sphérands (molécule 3), étudiés par CRAM, sont des systèmes cycliques ou macropolycycliques contenant des cavités imposées et totalement organisées durant la phase de synthèse, plutôt que durant l'étape de complexation.

Les hémisphérands (molécule 4) sont des molécules dont la cavité est préorganisée pour la complexation par la rigidité de la structure du support hydrocarboné et les demandes spatiales des groupements rattachés.

Les podands nommés ainsi par VÖGTLE et WEBER [25], qui en ont synthétisé les premiers exemples, sont des rangées d'atomes non cycliques de sites liants qui dans quelques cas sont terminés par des groupements capables de se complexer pour stabiliser la conformation cyclique des hôtes libres. La molécule 5 est un exemple de podand contenant une unité binaphtyle qui parfois limite ses conformations [26].

Grâce à leur capacité à transporter des ions dans un milieu lipophile, ces ligands sont

également appelés ionophores, par comparaison avec les antibiotiques polyéthers naturels (molécule 6). Le suffixe "and", emprunté au terme ligand, est commun au nom de ces différentes familles. Le suffixe "ate" a été suggéré pour désigner les noms de familles des complexes : par exemple cryptate.

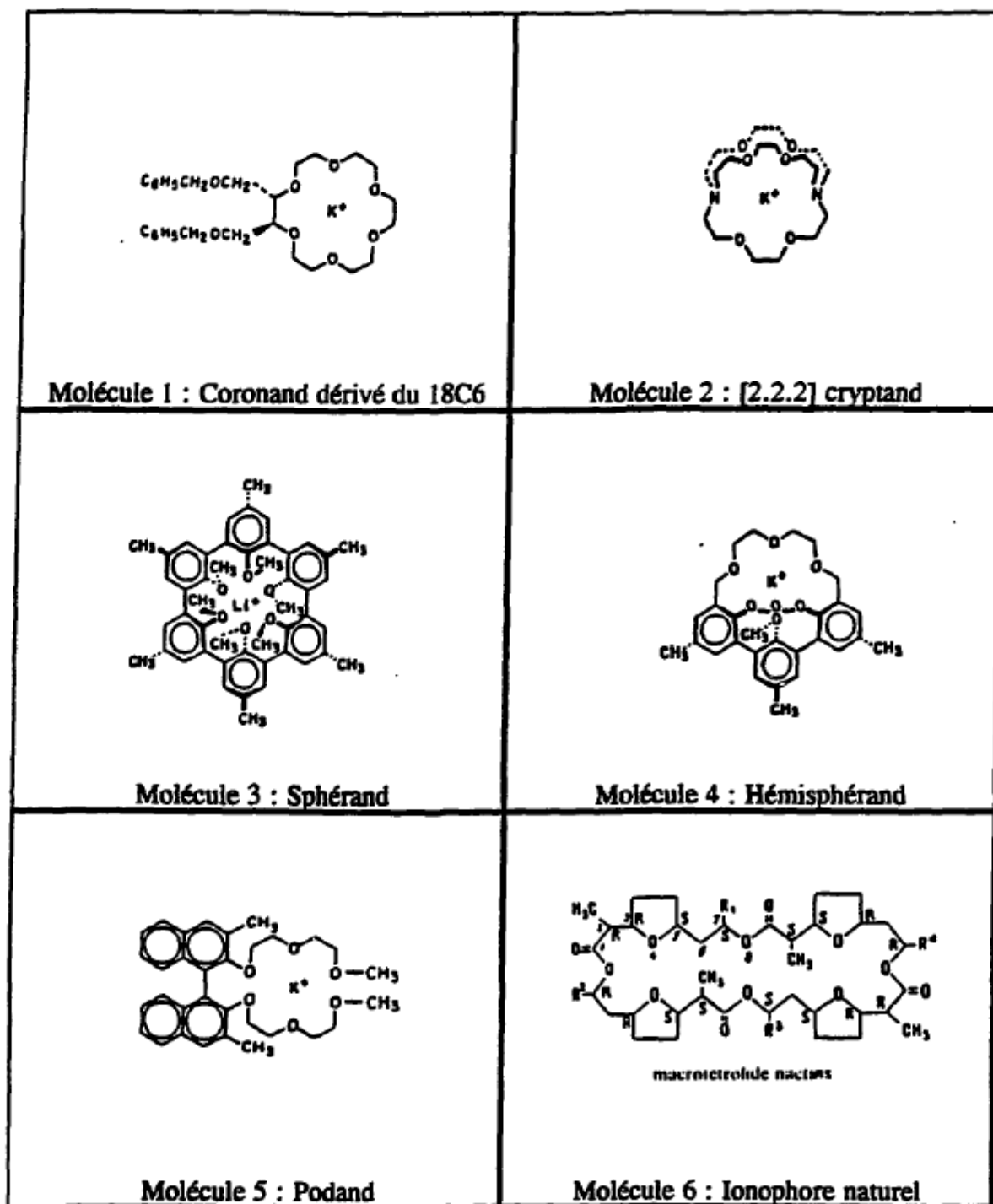


Figure (II.6) : Classification d'ionophores synthétiques et naturel [26,27].

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux éther-couronnes (Figure II.7).

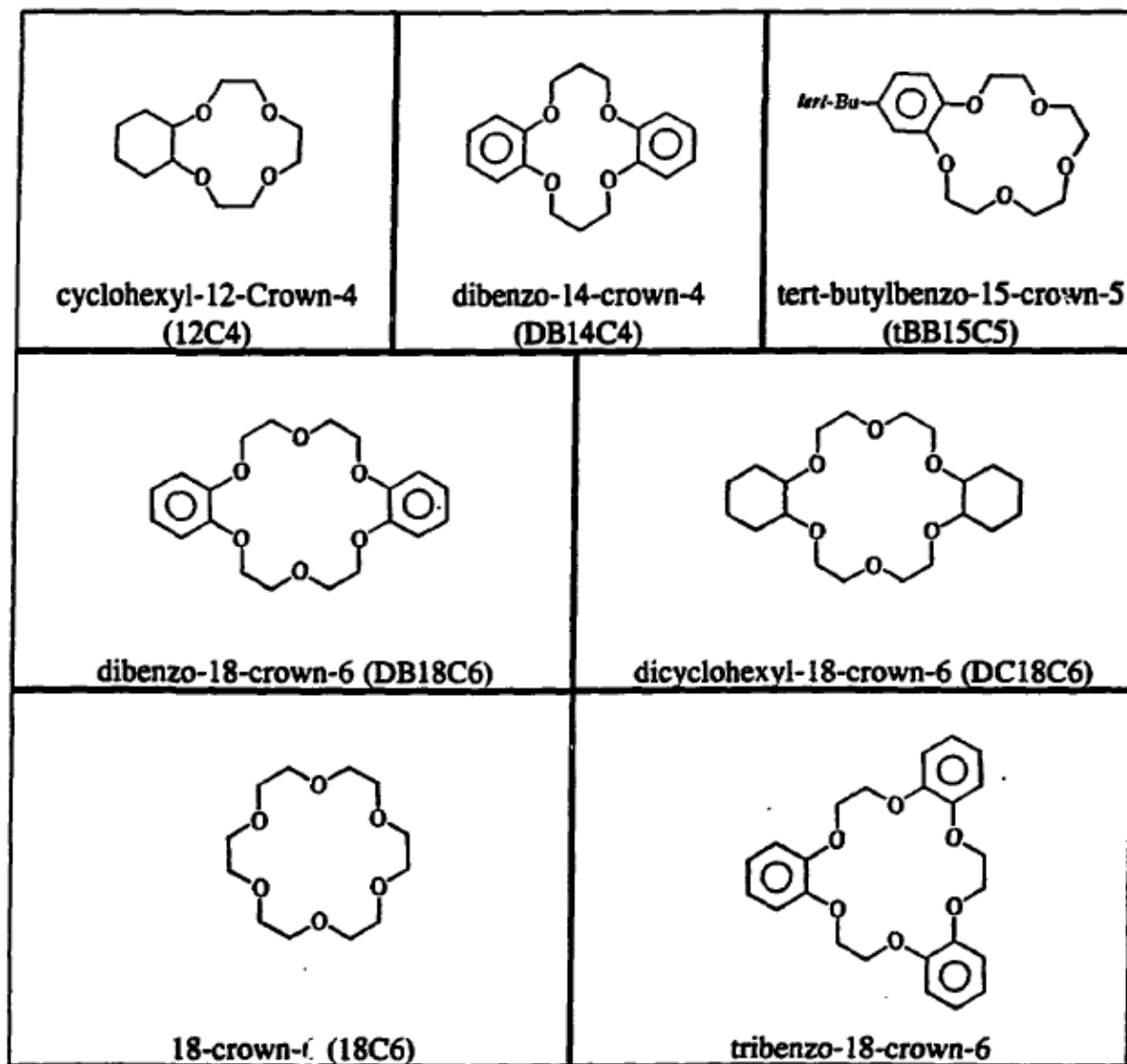


Figure (II.7) : Exemples d'éther couronnes [24,29].

- [1] A.F. Cronstedt, Akad. Handle. Stockholm, 18 (1756) 120.
- [2] A. Dwyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, Chichester, (1988).
- [3] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (Eds.), Atlas of zeolite framework types, 5th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, (2001).
- [4] Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C., Atlas of zeolite structure types (1996).
- [5] A. Boutin, F. Leroy, K.S. Smirnov, Les matériaux Micro et Mésoporeux - Caractérisation, Groupe Français des Zéolithes, EDP Sciences, Les Ulis (2004) 255.
- [6] C. Baerlocher, L.B. Mc Cusker, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Type, 6th revised edition, Elsevier (2007).
- [7] Nachtigall, P.; Rodriguez Delgado, M.; Frolich, K.; Bulanek, R.; Turnes Palomino, G.; Lopez Bauca, C.; Otero Arean, C., Periodic density functional and FTIR spectroscopic studies on CO adsorption on the zeolite Na-FER. Microporous Mesoporous Mater. 106 (2007) 162-173.
- [8] Otero Arean, C.; Delgado, M. R.; Frolich, K.; Bulanek, R.; Pulido, A.; Bibiloni, G. F.; Nachtigall, P., Computational and Fourier transform infrared spectroscopic studies on carbon monoxide adsorption on the zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5: evidence of dual-cation sites. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 4658-4666.
- [9] J. V. Smith. «Chapter 15 : Faujasite-type structures : Aluminosilicate framework : Positions of cations and molecules : Nomenclature.» In «Molecular Sieves Zeolites-I,» American Chemical Society 101(1971) 171-200.
- [10] Bosc d'antic, L.A.G. Memoire sur la chabazite journal d'histoire naturelle, 2, (1792) 181-184.
- [11] R.J. Argauer, G.R. Landolt, US Patent 3(1972) 702.886.
- [12] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, Nature 272 (1978) 437.
- [13] O.A. Fouad, R.M. Mohamed, M.S. Hassan, I.A. Ibrahim, Catal. Today 116 (2006) 82.
- [14] T. Mole, J.A. Whiteside, J. Catal. 75 (1982) 284.
- [15] B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, Zeolites 3 (1983) 282.
- [16] G. Vezzalini, S. Quarteri, E. Galli, A. Alberti, G. Cruciani, A. Kvik, Zeolites 19 (1997) 323.
- [17] P. Llewellyn, J.-P. Coulomb, H. Reichert, J. Patarin, Y. Grillet, J. Rouquerol, J. Therm. Anal. 38 (1992) 683.
- [18] P. Llewellyn, J.-P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, Langmuir 9 (1993) 1852.
- [19] C. Baerlocher, L.B. Mc Cusker, Database of Zeolite Structures : <http://www.iza-structure.org/databases/> (site internet, 04/06/2012)
- [20] G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H.-K. Jeong, Y. Lee, D.G. Vlachos, Chem. Mater. 16 (2004) 5697.
- [21] B DIETRICH, J.P.SAUVAGE, New. J. Chem, 12(1988) 725.
- [22] A. LUTTRINGHAUS, K. ZIEGLER, Justus Liebigs Ann. Chem., 155(1937) 528.
- [23] C.J. PEDERSEN, Macrocyclic polyethers for complexing metals, ALDRICH Chemical Company Inc., Ed K.D. RYAN, Vol 4 (1971)1.
- [24] Michio HIRAOKA, Crown compounds, Their characteristics and applications, Elsevier scientific publishing company, (1982).
- [25] E. WEBER, F. VOGTLE, Top. Curr. Chem. 1 (1981) 28.
- [26] G.A. MAZZOCHIN, U. MAZZI, R. PORTANOVA, O. TRAVERSO, J. Inorg. Nucl. Chem., Je, (1974) 3783.
- [27] D.J. CRAM, Angewandte Chemie, International Edition in english, Vol 25(12) (1986) 1039.

Références bibliographiques

[28] T. DELLOYE, thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, "Extraction et transport de nitrates d'alcalino-terreux par le dicyclohexyl-1-couronne-6", (1985).

[29] E. WEBER, J.L.TONER, S. PATAI, Crown ethers and analogs, Ed J. WILEY, (1989).

Chapitre III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1.LES TECHNIQUES VOLTAMETRIQUES

III.1.1.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) [1, 2], au développement des techniques impulsionnelles, à la diversification des techniques voltampérométriques [3] 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'ultramicro électrochimie, et la microscopie électrochimique [4]. L'électrochimie [5, 6] 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.

III.1.2.La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique [7, 8] 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 [9, 13]. Elle permet aussi la détection d'intermédiaires réactionnels labiles et contribue à préciser des cinétiques de réaction [14]. 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 [7]. 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 III.1). 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 III.2).

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 Red produite à l'électrode s'y accumule. Lorsque le potentiel final Ef 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 Red 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_{pc} , courant de pic cathodique.

Et i_{pa} , courant de pic anodique.

La relation de Randles-Sevcik [15] Exprime le courant de pic i_p (eq III.1) :

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

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

C^* : concentration de l'espèce électro active (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.

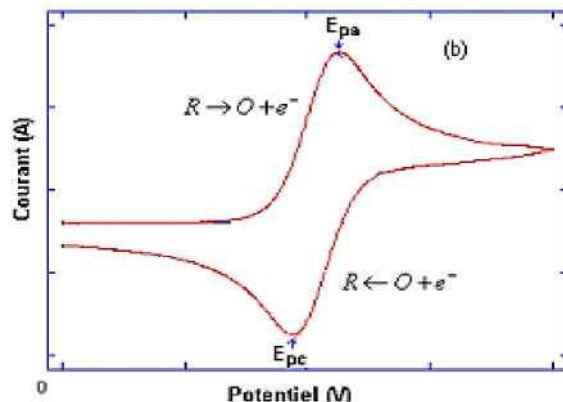
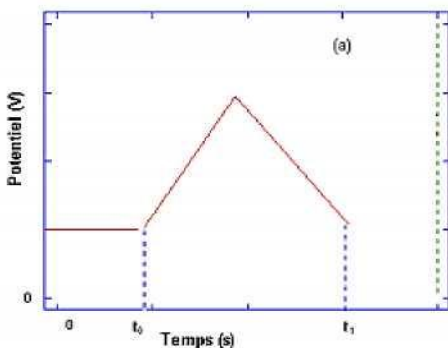


Figure (III.1) : Signal potentiel- temps **Figure (III.2) :** Exemple d'un

voltampérogramme de la voltampérométrie cyclique

$$AEp = Epa - Epc = 0.058/n \dots \dots \dots (Eq. III. 2)$$

$$Epa = E_{1/2} + 0,029/n$$

$$Epa = E_{1/2} - 0,029/n$$

$E_{1/2}$ Potentiel de demi-vague du couple redox considéré

Lorsque la méthode appliquée à un système irréversible, l'expression donnant l'intensité du courant de pic (équation III.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 III.3).

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

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.

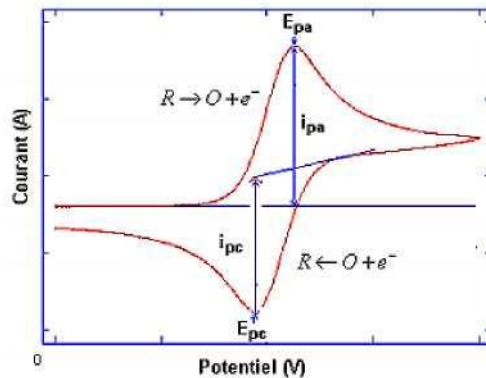


Figure (III.3) : Voltamogramme cyclique d'un couple redox.

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 (III.3). Cette technique nous permet principalement de vérifier que le comportement du système observé est de type diffusif.

III.1.2.1. Application :

La Voltammétrie cyclique peut être utilisée qualitativement pour donner une « empreinte digitale » des processus électrochimiques, retracer les effets réversibles et irréversibles, et déterminer les niveaux de tension qui produisent une opération stable. Ainsi la Voltammétrie cyclique quantitative est également possible, par exemple pour mesurer les densités de charge associées au processus d'intercalation / désintercalation [16].

III.1.3. Voltampérométrie à signaux carrés (SWV : Square Wave Voltammetry)

Au début des années 60, on voyait apparaître différentes méthodes pour améliorer la sensibilité et la sélectivité des méthodes voltampérométriques. En effet, la présence d'un courant de charge non négligeable, lié à la double couche, limite considérablement l'application analytique de ces techniques. Le courant capacitif, résultant du comportement de la double couche comme condensateur est difficile à éliminer. Lorsqu'on applique un échelon de potentiel, la variation du courant capacitif décroît exponentiellement en fonction du temps t [17]:

$$I_{\text{capacitif}} = E/R_s \exp(-t/R_s C_d) \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 4)}$$

Ou

- R_s : est la résistance de la solution entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence
- C_d : la capacité du condensateur équivalent à la double couche.

La voltampérométrie à signaux carrés (en anglais : square wave voltammetry (SWV)) a été introduite par L. Ramaley et S. Krause [18] puis développée par R. et J. Osteryoung et al. [19], elle est basée sur la superposition de la tension carrée symétrique à une tension en escalier Figure (III.4), de sorte que le début de chaque impulsion coïncide en temps et en polarité avec une marche d'escalier, tandis que la partie inverse de la tension carrée s'établit à mi-chemin de la marche.

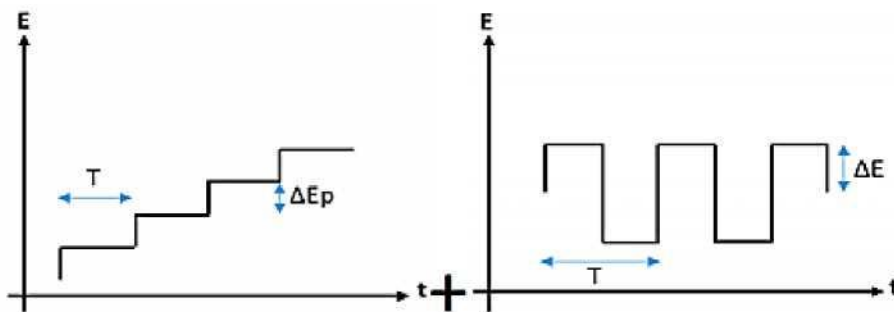


Figure (III.4) : Superposition de la tension carrée symétrique à une tension en escalier

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

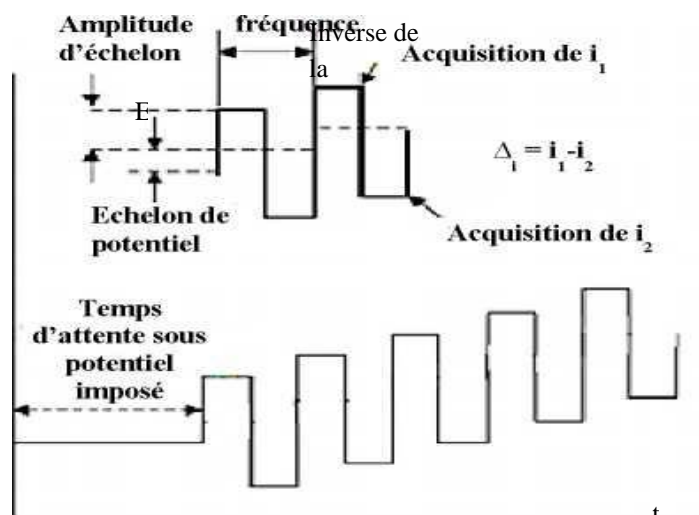


Figure (III.5) : Allure de la commande de potentiel imposé en fonction du temps en

Voltamétrie à vague carrée

Les paramètres caractéristiques de la voltamétrie à vague carrée sont :

- AEp: Pas d'escalier (mV).
- AE : amplitude de l'échelon (mV).
- f : fréquence (s^{-1}).

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

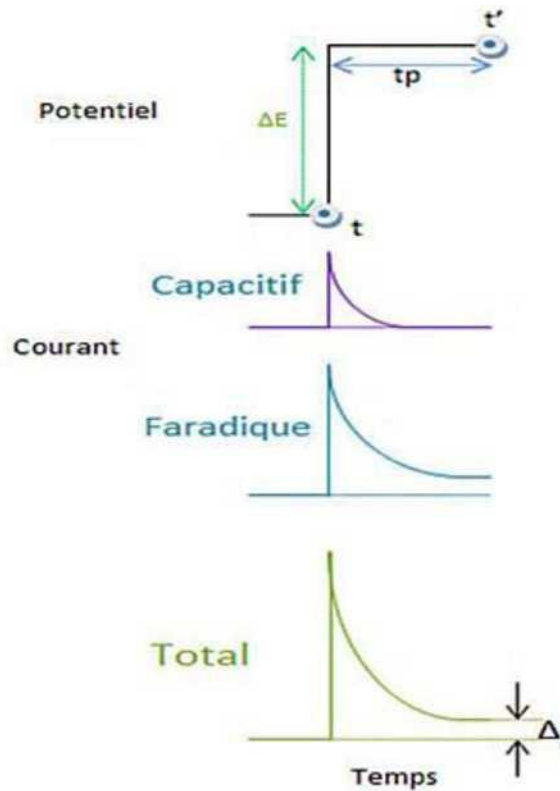


Figure (III.6) : Evolution temporelle des courants capacitif, faradique et total suite à une Impulsion de potentiel.

Le courant est mesuré juste avant (t) et à la fin (t') d'une impulsion de hauteur ΔE et de durée t_p constantes. La différence entre les courants mesurés, $i_2 - i_1$, est portée en fonction du potentiel précédant l'impulsion. En voltamétrie à signaux carrés, le courant capacitif (i_c) possède pratiquement la même valeur aux instants t et t' . Donc la résultante différentielle ($i_2(t') - i_1(t)$) est pratiquement nulle. Cette méthode permet donc de privilégier considérablement le courant faradique par rapport au courant capacitif. En effet, la différence entre les courants reste importante à la fin de l'impulsion. Grâce à cette technique, la mesure ne porte que sur le courant faradique, ce qui permet d'augmenter la sensibilité de la mesure. Dans cette méthode, la vitesse de balayage peut varier dans des larges gammes, en effet cette vitesse est égale au rapport entre le pas de l'escalier et la période de la tension carrée [20] :

$$V = \Delta E_p / T \dots \dots \dots (\text{Eq. III. 5})$$

- ΔE_p : Pas d'escalier (mV).
- T : période (s).

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

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

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

$$\Delta i_p = nFC_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{f}, \Omega = \exp\left(nF \frac{\Delta E}{2RT}\right) \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 6)}$$

racine carrée de la fréquence selon cette équation [21, 22]

- C_0 : concentration de l'espèce électro active (mol.cm^{-3})
- D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
- ΔE : amplitude du signal carre en V ($\Delta E = 50\text{mV}$)
- n : nombre d'électrons échanges
- f : fréquence du signal carre impose (Hz)
- F : constante de Faraday (C.mol^{-1})
- R : constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
- T : température absolue (K)

Le système peut être considéré comme réversible dans le domaine de fréquences où A_{ip} est proportionnel à la racine carrée de la fréquence [23]. La courbe obtenue a une forme gaussienne (figure III.7) et la largeur à mi-hauteur du pic est définie par la relation [24, 25].

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 7)}$$

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

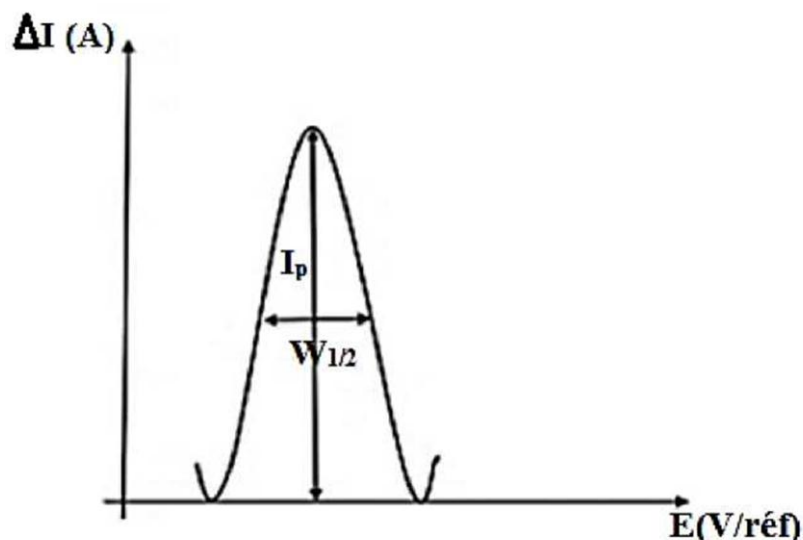


Figure (III.7) : Voltammogramme à signaux carré représentatif des courbes obtenues avec la méthode

III.1.4. DÉFINITION

III.1.4.1. 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 III.7). 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 III.6) correspond en fait à la différence des courants anodiques et cathodiques échantillonnés ($\Delta I = I_1 - I_2$), éliminant ainsi le courant capacitif. La hauteur de pic est proportionnelle à la concentration de l'espèce électro active, et le potentiel de pic correspond au potentiel de demi-vague observé en voltamétrie normale. Le pas de potentiel 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.

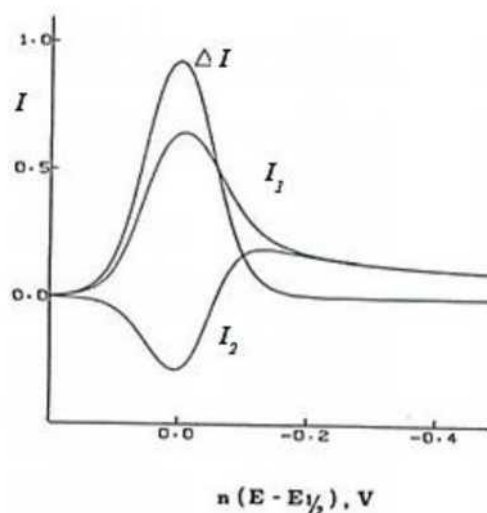


Figure (III.8) : Voltampérogramme résultant d'une impulsion «ondes carrées ». I_1 , I_2 et ΔI représentent respectivement, le courant aller, le courant retour et le rapport entre les deux courants I_1 , I_2 , pour un couple Oxydant-réducteur.

III.1.5. La voltammétrie a signaux carres possède de nombreux avantages

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

III.1.5.1. Application :

L'application de SWV a été très répandue dans la dernière décennie, surtout en raison, de sa grande sensibilité aux réactions confinées à la surface des électrodes. La voltammétrie à onde carrée a été appliquée dans de nombreuses mesures électrochimiques et électroanalytiques. En dehors de l'investigation de la cinétique de transfert de charge des ions de zinc dissous et des espèces organiques adsorbées, les mécanismes des réactions d'oxydo-réduction de titane, de fer et les complexes métalliques adsorbés ont été analysés [26].

- [1] Z. Huang, Z. Yan, T. Gu, *Colloids and Surfaces*, 36 (1989) 353.
- [2] S. Kittaka, T. Morimoto, *1. Coll. Interfac. Sei.* 55(1976) 431.
- [3] G.R. Wiese, R.O. James, T.W. Healy, *Disc. Farad. Soc.*, 52(1971) 302.
- [4] K.G. Proctor, D.E. Leyden, *Chem. Modif. Surf*, 3 (1990) 137.
- [5] D. Martin, D. Duprez, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1997) 118, 113.
- [6] B. Fubini, V. Bolis, A. Cavenago, E. Garrone, P. Ugliengo, *Langmuir*, 9 (1993) 2712.
- [7] R.J. Hunter, « Zeta Potential in Colloid Science », Academic Press Inc., San Diego, (1988).
- [8] E. Benoit, P. Maincent, J. Bessière, *Int. J. Pharm.*, 84(1992)283.
- [9] E. Benoit, O. Prot, P. Maincent, J. Bessière, *Pharm. Res.*, 4(1994) 585.
- [10] J. Bessière, A. Kléber, I. Sutapa, M. Perdicakis, *Sensors & Actuators B*, 26-27(1995) 411.
- [11] T.Hanai, *KolloidZ.*23(1960)171.
- [12] T.Hanai, *KolloidZ.*61 (1961) 175.
- [13] A. Ishikawa, T. Hanai, N. Koizumi, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 62 (1984)251.
- [14] P.R. Moses, L. Wier, R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 47(1882) 1975.
- [15] J. Sonnefeld, *1. Coll. Interfac. Sei.* 183 (1996) 597.
- [16] C. G. Granqvist (2002), *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science B.V, Amsterdam, p.95.
- [17] J. C. Helfrick, et L. A. Bottomley, *J. Anal. Chem.* 81 (2009) 9041–9047.
- [18] L. Idrissi, «Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphaté, nitrate, nitrite et ammonium», Thèse de l'Université Mohammed V – Agdal Rabat, (2006).
- [19] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Diamond and Related Materials*, 11 (2002) 1670– 167.
- [20] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Physical Review Letters* 56 (1986) 930.
- [21] Meyer G., *Novel optical approach to atomic force microscopy*, American Institute of Physics,
- [22] Melville, NY, ETATS-UNIS, (1988).
- [23] Gould S., *Molecular resolution images of amino acid crystals with the atomic force microscope*,
- [24] Nature Publishing Group, London, ROYAUME-UNI(1988).
- [25] Marti O., *Scanning probe microscopy of biological samples and other surfaces*, Blackwell, Oxford,
- [26] F.Scholz, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (2010) p.121,123,125.

Chapitre IV

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION
DU FER DANS LES MATRICES REELLES.**

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.1 DÉFINITION

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi le dépôt d'une substance à leur surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques (reconnaissance), propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc... ; ces espèces sont soit adsorbées ou soit fixées à la surface des électrodes (Figure IV.1. En 1973, Lane et Hubbard [1] ont été les premiers à réaliser des modifications d'électrodes par immobilisation sur du platine de dérivés éthyléniques par un simple procédé d'adsorption permettant d'avoir une influence importante sur la cinétique de la réaction électrochimique. En 1975, R.W.Murray et al [2] ont permis de réaliser des modifications de surface métallique par la création des liaisons chimiques entre un réactif et les atomes de surface de l'électrode. L'immobilisation d'une monocouche de réactif a pu être obtenue à l'aide d'un greffage entre des organosilanes et des groupements hydroxyles générés de l'électrode.

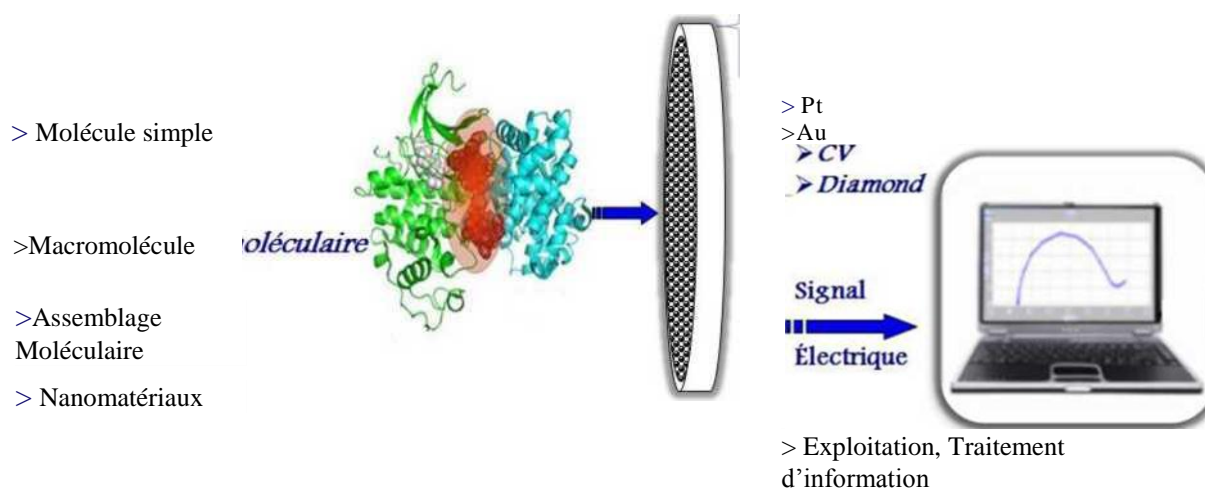


Figure (IV.1) : Electrode modifiée pour application électrochimique

La détection d'une espèce chimique ainsi que l'évaluation de sa quantité (ou de sa concentration) peuvent être réalisées à l'aide de divers appareils d'analyse tels que les chromatographes ou les spectrophotomètres. Le plus gros avantage des instruments d'analyse est de pouvoir quantifier tous les polluants présents dans un milieu. Cependant, ces appareils représentent un fort investissement, ils sont souvent complexes et difficiles à mettre en œuvre [3].

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

Ces désavantages montrent alors l'importance accordée aux capteurs. Ceux-ci doivent être des dispositifs simples constitués d'une partie sélective à une espèce et d'un transducteur transformant l'interaction avec l'espèce chimique analysée en signal électrique.

Dans la gamme des capteurs chimiques, notre choix s'est porté sur les capteurs électrochimiques et plus précisément sur les capteurs ampérométrique.

L'objectif principal de ce travail étant la caractérisation et l'étude du comportement d'une électrode modifiée avec une fine couche de membrane polymérique, destiné à la détection des ions de Fer en solution aqueuse.

Partie A. ELABORATION ET CARACTERISATION DU CAPTEUR

Pour sensibiliser un capteur à des espèces ioniques, on dépose une membrane sensible sur la surface de ce dernier, cette méthode de fonctionnalisation des capteurs est la plus simple à mettre en œuvre et la plus exploitée [4]. La membrane est donc un mélange de polymère, de plastifiant et de molécule de reconnaissance (ionophore). Le polymère assure la rigidité de la membrane et permet d'obtenir des films minces et solides alors que le plastifiant, solvant organique, confère à la membrane sa malléabilité et ses propriétés mécaniques. L'ionophore rend la membrane sélective à un ion donné. Les ionophores sont des molécules cages, souvent cycliques, de masse moléculaire moyenne qui forme des complexes solubles avec des cations polaires.

IV.A.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

REACTIFS ET PRODUITS UTILISES

Les réactifs habituels de classe pour l'analyse contenant souvent des impuretés à l'état de traces qui sont sans importance pour la plupart des usages analytiques, mais qui peuvent s'avérer trop contaminants en voltampérométrie par redissolution. Cela est particulièrement vrai si des métaux lourds sont impliqués. Il est donc nécessaire d'utiliser des réactifs de très haute pureté.

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**

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

Ionophores	Zeolithe Faujasite FAU Chabasite ZSM-5 l'éther-couronne (18C6) - benzo-18-crown-6
Solvants	Tetrahydrofuranne (THF) de formule chimique C_4H_8O , Teb(oC) 67,0. Fournisseur Merk.
Polymère	Polyvinyle chlorure (PVC) est un polymère linéaire de grande consommation obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle
Plastifiant	2-Nitrophenyl octyl ether (NPOE) Di-n-octyl phthalate Bis (2-ethylhexyl) sebacate Polyethylene glycol (PEG)

Dispositif électrochimique expérimental

Toutes les expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique, la voltamétrie cyclique et la voltamétrie à ondes carrées sont basées sur le montage expérimental de la Figure (IV.2) : Ce dernier est composé d'un potentiostat, d'un ordinateur pour le pilotage des appareils, l'acquisition et le traitement des données et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes :

- Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
- Une électrode de référence dont le potentiel est constante et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

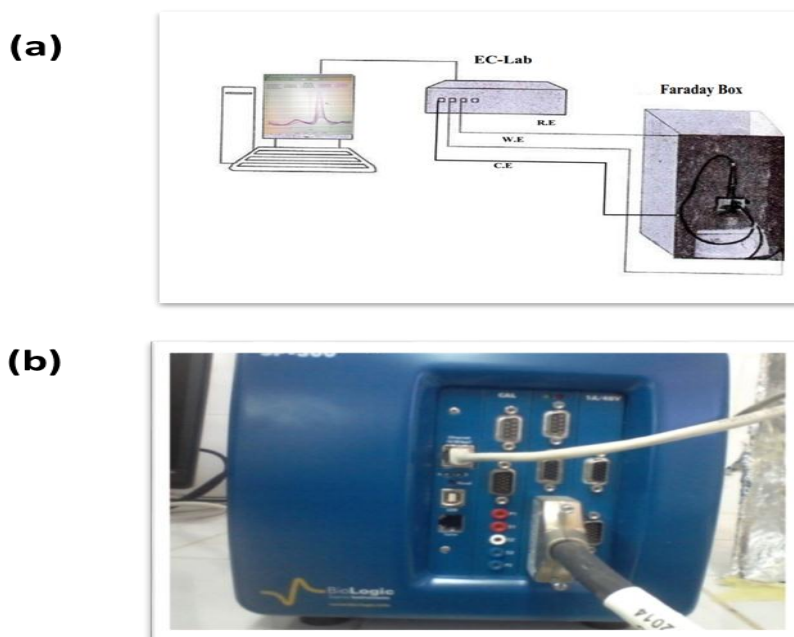


Figure (IV.2) : (a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil.

Afin d'étudier le transfert ionique entre l'électrolyte et la membrane, nous avons procédé par l'utilisation d' :

1. Un système à trois électrodes

a. L'électrode de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exact entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Les valeurs de potentiel de référence E_{ref} par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales à 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl sat.) et à 0,197V pour celle au chlorure d'argent (KCl sat.) à 25 °C. Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante:

$$(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ESC} + (-0,042) . \text{ Les potentiels étant exprimés en volt.}$$

b. La contre électrode ou électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, ce montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes. Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail. C'est un fil de platine de 1mm de diamètre, permettant au courant de traverser la cellule.

c. L'électrode de travail:

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible [5]. Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents, tel que :

- */- Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages) ;
- */- Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple) ;
- */- Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemple.

L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser.

Electrode de platine

L'électrode de platine est très fréquemment utilisée, car elle présente une grande résistance à l'oxydation. En solution aqueuse, en absence d'oxygène dissous, l'électrode de platine permet de travailler, suivant le pH, de -1,1 V à +1 V (par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH). Elle se recouvre aux potentiels positifs ($E > 1 \text{ V} / \text{ENH}$) d'oxyde de platine qui ne se redissout qu'au-dessous de 0,65 V / ENH. Elle peut, de plus, adsorber de nombreuses substances ce qui entraîne l'existence d'un courant résiduel important et des phénomènes de blocage de surface irréversible.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

Electrode de travail sur la laquelle on dépose notre membrane, c'est du platine avec un diamètre de 8 mm, longueur de 120 mm.

IV.A.2. Propriétés électrochimiques d'électrodes de travail

Nettoyage de l'électrode de Platine

Il est nécessaire que l'électrode soit nettoyée avant toute analyse. Un traitement différent s'avère nécessaire pour ces électrodes à cause de leur épaisseur et de leurs différentes conceptions. En effet les électrodes de platine sont nettoyées en deux étapes. L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min. Ensuite, elle est séchée sous flux d'air. La deuxième étape de nettoyage est la plus importante où l'électrode de platine est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%), H_2SO_4 , et de 1/3 d'eau oxygénée, H_2O_2 . L'échantillon est laissé 1 minute dans la solution. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau ultra pure et séchée sous un flux d'azote.

Pour obtenir un état de surface reproductible en préalable aux dépôts, les électrodes ont été prétraitées par des cycles voltamétriques à 0,1 V/S entre -0,2 V et 1,4 V et répétés en milieu acide sulfurique dilué à 0.5M jusqu'à l'obtention d'un voltamogramme stable

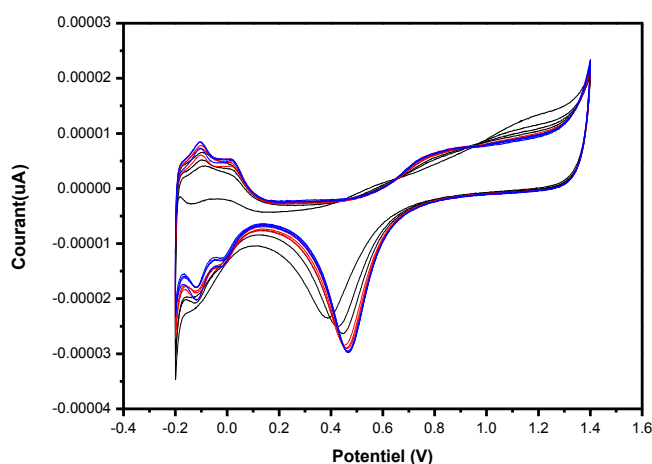


Figure (IV.3) : Voltamogramme relatif à l'activation par 50 cycles d'une électrode de platine (diamètre 8mm) dans une solution de H_2SO_4 (0,1 M) à une vitesse de balayage de 0,1 v/s.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

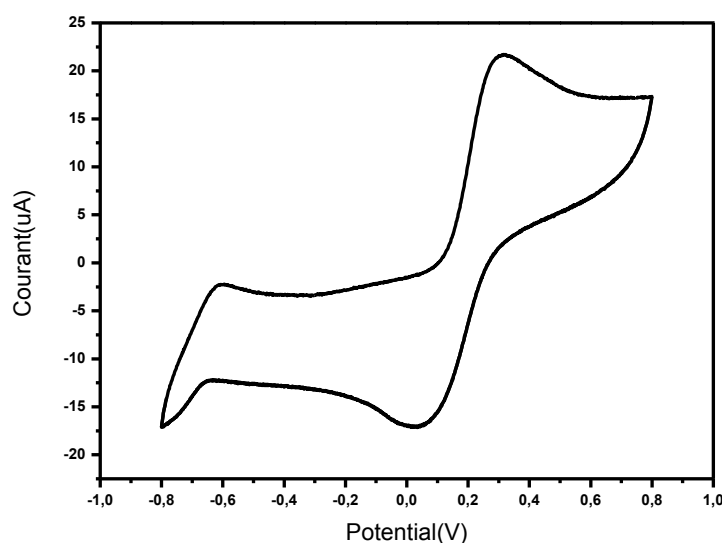


Figure (IV.4) : Voltamétrie cyclique d'une électrode de platine nue. Mesures effectuées dans 5mM de $K_3 [Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ dans 0.1M $NaNO_3$ ajuster avec 0.1 M HCl à pH 2. ; $v=50\text{mv/s}$.

Figure (IV.3) présente le voltamogramme obtenu sur l'électrode de platine après le nettoyage par voie électrochimique. En effet on peut vérifier l'état de la surface après chaque nettoyage, en comparant son voltamogramme avec celui de l'état initial. Les paramètres voltamétriques caractéristiques obtenus pour cette sonde redox sont : $i_{pc}/i_{pa} = 0.9006$, $\Delta E_p = 0.160 \text{ V}$ et $E^\circ = 0.076 \text{ V}$.

2. Un potentiostat – galvanostat

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

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

3. Un micro-ordinateur

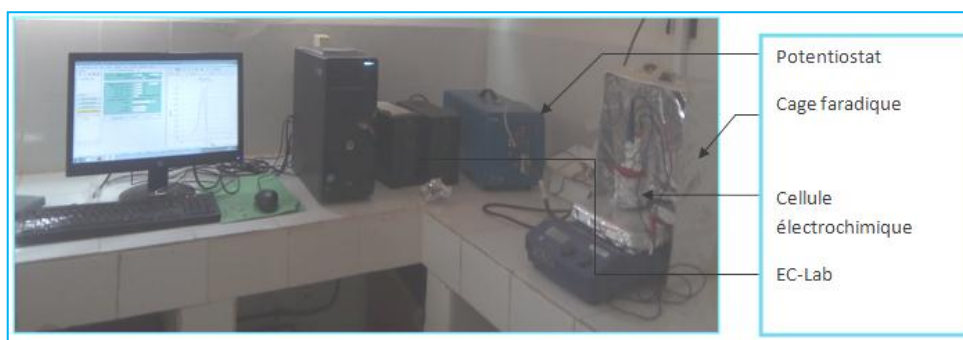


Figure (IV.5) : Appareillages de mesures électrochimiques.

4. La cage faradique

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

5. Electrolyte support

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent aux réactions d'électrode [6]. Ses ions doivent être électro-inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas, dans les conditions expérimentales utilisées, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent [7]. En présence d'un électrolyte support, on considère donc que le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution, s'effectue à proximité de la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique [8]. En théorie, l'électrolyte support seul ne donne aucun courant et ce quel que soit le potentiel appliqué, mais dans la réalité, un faible courant résiduel existe toujours.

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électroactif donc « indifférent » vis-à-vis des réactions aux électrodes. Son emploi permet de rendre la solution plus conductrice et de minimiser le courant de migration. Les ions de cette substance additionnelle interviennent principalement pour assurer le transport du courant électrique au sein de la solution électrolytique, dans nos expériences en utilisant le ferreux comme un couple Ox/Red préparé dans une solution tampon.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

L'électrolyte que nous avons utilisé est la solution équimolaire (5 mM) du couple redox (ferricyanure ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) / ferrocyanure ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)) dans un milieu 0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl à pH 2. Pour éviter toute formation de l'acide cyanhydrique (HCN) les solutions sont conservées à l'obscurité et dans des flacons de verre teinté Par ailleurs, l'usage d'une solution contenant le couple d'oxydoréduction $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a permis de voir le degré de réversibilité de chaque film. L'équation 1 présente l'équilibre oxydoréducteur du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$



C'est l'une des réactions redox les plus utilisées dans la voltamétrie cyclique pour illustrer une réponse réversible. Pour l'étude des caractérisations électrochimiques des couches obtenues on a utilisé également d'autres électrolytes support telque : Le tampon 0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl.

L'agitation de la solution

Elle s'effectue grâce à un barreau magnétique qui tourne à vitesse constante et fait tendre à la ré-homogénéisation du liquide appauvri d'ionophore. La durée de l'agitation sera fonction de la durée de la pré- concentration, les étapes étant simultanées.

IV.A.3. Protocole opératoire des essais

Dans cette partie du travail, le but recherché est la caractérisation d'une membrane sensible déposé sur une électrode de platine par la technique de la Voltamétrie à ondes carrées qui doit être déposée sur une électrode de Platine.

Ce chapitre s'articule autour de 4 parties dans lesquelles les résultats sont d'abord présentés puis discutés. La première partie présente l'étude des conditions de fonctionnement pour le développement d'un capteur basé sur l'ionophore pour la détection des ions de Fer, avec la variation de la composition de la membrane et de voir le rôle de changement et le type de plastifiant.

L'ionophore utilisé est l'éther-couronnes (18C6), les ionophores sont des récepteurs moléculaires qui forment des complexes réversibles avec une espèce ionique

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

spécifique. Ils sont grandement responsables des performances des membranes, notamment en termes de sélectivité et de sensibilité. Ces molécules ont été découvertes grâce à l'étude des processus biologiques. A la suite de ces observations, les premiers ionophores de synthèse ont été mis au point, tels que les éther-couronnes (18C6) (ou coronands), qui possèdent une cavité centrale hydrophile.

La figure IV.6 ci-dessous montre certains des éthers de couronne les plus communs.

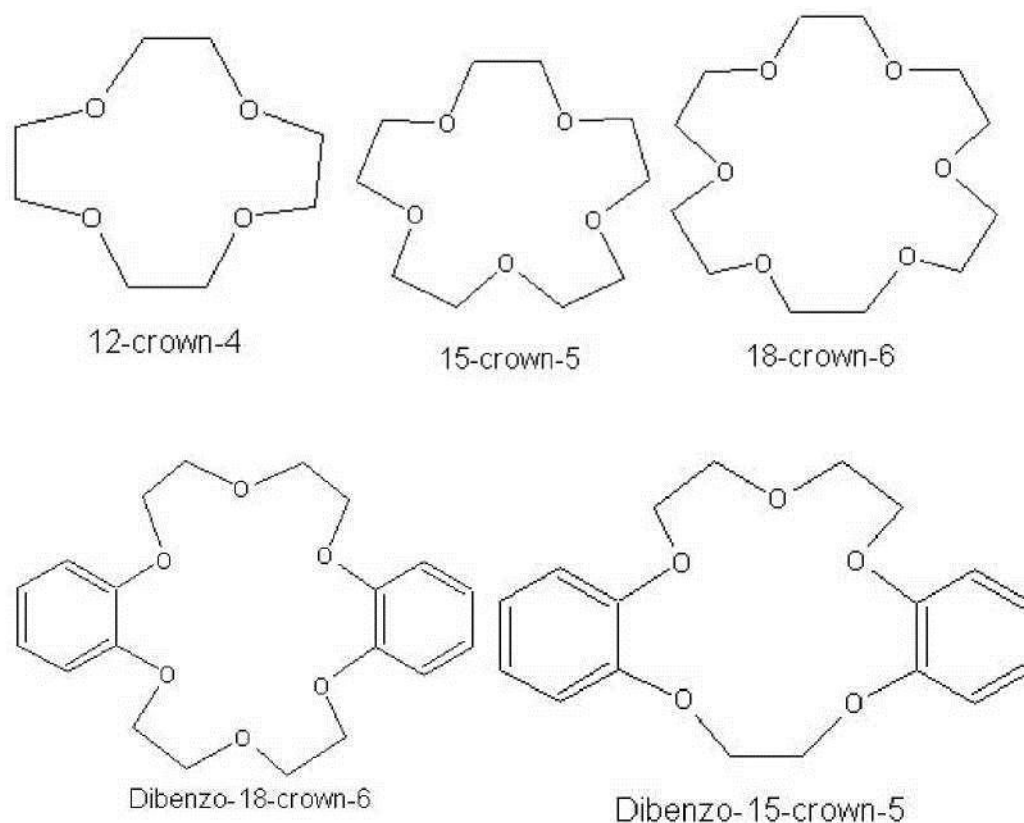


Figure (IV.6) : Plusieurs exemples d'éthers de couronne

Dans la suite de nos travaux, on va tester plusieurs plastifiants et celui qui va donner la meilleure réponse on va l'utilisée pour voir le rôle des zéolithes qui est présentée dans la deuxième partie. Pour étudier le facteur de sélectivité, six métaux sont testés et vérifiés, les résultats sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

La quatrième partie, l'ensemble de ces résultats conduira à tester ce capteur dans des zones réelles. Pour la validation de ce capteur dans les zones réelles, nous avons suivi

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

le même protocole utilisé dans le cas du capteur à base de l'éther-couronne (18C6), l'utilité de la méthode et l'efficacité du meilleur capteur membranaire ont été testées avec précision par la détermination du fer dans des échantillons d'eau réelles de la station de pression et re-pompage de gaz d'une région du nord du nouveau complexe industriel Naili Abdel Halim au nord de Hassi Messaoud, Sonatrach en Algérie.

IV.A.4. Elaboration de l'électrode modifiée

Protocole de la mise au point de la membrane

L'immobilisation de la membrane constitue la première étape dans la fonctionnalisation de l'électrode modifiée, le protocole de préparation des membranes polymériques destinées à la détection ionique consiste à mélanger des proportions en masse de l'ionophore spécifique à l'ion à doser avec comme matrice le chlorure de polyvinyle (PVC) associé à différents plastifiants (2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE), Di-n-octyl phthalate, Bis (2-ethylhexyl) sebacate, Polyethylene glycol (PEG)), la composition exacte de chaque membrane sera défini dans la partie(IV.2).Ce mélange sera dilué dans 5 ml de solvant le tétrahydrofuranne ; une microgoutte de 5 μ l est déposée manuellement à l'aide d'une micropipette sur l'électrode de travail .Enfin, la dernière étape consiste à laisser sécher l'électrode à l'air libre pendant 1 à 2h avant de l'utiliser pour les mesures.

IV.A.5. Caractérisation par voltamétrie cyclique

La voltamétrie de la surface de l'électrode modifiée est mesurée en présence d'un couple réversible $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Les pics du processus d'oxydoréduction diminuent après l'électrodéposition, ce qui indique l'accrochage de la couche de la membrane à la surface de l'électrode. Le voltamogramme des différentes couches constituant la membrane déposé sur une électrode de platine. présenté dans la Figure (IV.7) fait apparaître un pic d'oxydation à $E_{pa} = 0.311 \text{ V}$ et un pic de réduction à $E_{pc} = 0.261 \text{ V}$, La différence ΔE_p entre platine nue et modifiée est plus importante et l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction de l'électrode modifiée diminuent, indiquant que le transfert électronique vis-à-vis de l'espèce électroactive $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ est plus lent sur platine modifiée. Ceci confirme que le couple redox présent en solution n'arrive pas à atteindre facilement la surface de l'électrode après sa modification par une couche de la membrane. A titre d'exemple on montre sur la

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

Figure (IV.7) les voltamogrammes obtenus avant et après dépôt d'une couche de membrane sur l'électrode de platine.

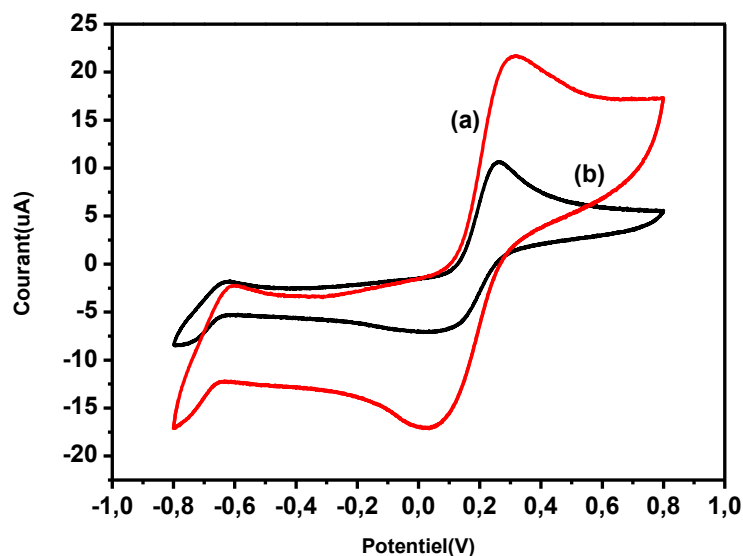


Figure (IV.7) : Voltamogrammes de l'électrode de platine nue (a) et platine modifiée (b), en milieu 0.1M NaNO₃ ajusté avec 0.1 M HCl (pH: 2) contenant 5mM de K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] ; v=50mv/s.

IV.A.6:Détection de Fer par la méthode voltampérométrie à ondes carrées (SWV)

La transduction électrochimique présente de nombreux avantages : sensibilité élevée, rapidité de la réponse, faible coût de production et possibilité de miniaturisation. De plus, l'électrochimie offre une large gamme des techniques pour la détection, qui peuvent être choisies en fonction des contraintes imposées par chaque système.

Le choix de la méthode de détection électrochimique est une étape cruciale pour l'élaboration d'un capteur. L'information donnée par le transducteur doit, tout comme le biorécepteur, être spécifique. Dans ce principe on a choisi dans ce travail comme méthode de transduction pour détecter les ions de fer, la voltampérométrie à ondes carrées qui présente l'avantage d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport courant faradique/courant capacitif mais également par la réduction du temps de mesure. Toutes les mesures ont été réalisées dans un tampon

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl (PH: 2). L'optimisation des paramètres électrochimiques a été réalisée dont le but d'avoir une meilleure sensibilité du capteur avec une faible limite de détection. Par conséquent, nous avons constaté que les conditions suivantes : balayage de potentiel ($E_i = -0,4\text{V}$ et $E_f = 0,4\text{V}$), pas de potentiel de 0,04V et une amplitude $\Delta E = 40$ mV respectivement, fréquence de 20Hz, nous donne une meilleure sensibilité de détection.

IV.A.7: Caractérisation analytique des membranes

IV.A.7.1. Préparation de la membrane et choix de plastifiant

La détection des cations, anions est habituellement basée sur des membranes organiques [9,10]. Ces membranes ionosensibles sont généralement préparés à partir d'un mélange de polymère de haute masse moléculaire ; d'un plastifiant / photo initiateur ; d'un ionophore et d'un sel lipophile dissous dans un solvant organique. Le polymère sert de matrice pour la membrane sensible, le plastificateur assure un milieu favorable pour les composants électroactif, l'ionophore et le sel lipophile contrôle la sensibilité aux ions et l'impédance de la membrane.

Etape à suivre pour élaborer un capteur

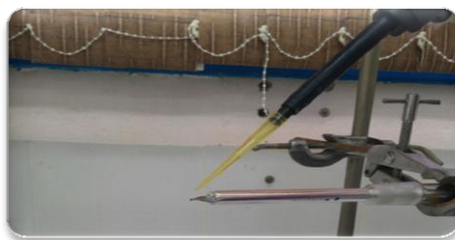
On a travaillé sur un transducteur de Platine et on a suivi les étapes suivantes:

Dépôt de microgouttes

L'une des méthodes de dépôt les plus simples consiste à un dépôt de goutte au moyen d'une micro-seringue (drop-coating). Cette technique manuelle est très utilisée en laboratoire car elle permet rapidement d'évaluer les performances des couches obtenues.

La 1ère étape consiste à déposer la membrane à l'aide d'une micropipette sur l'électrode du travail, il faut bien étaler la membrane sur la surface de l'électrode.

Pour l'électrode en platine, on l'a mis sur un support et on dépose la membrane.



Dépôt de la membrane

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

La 2^{ème} étape consiste à sécher la membrane dans l'air pendant 2 heures.

Pour éviter les perturbations extérieures tels que le champ magnétique et l'effet de la lumière, on a placé notre cellule dans une cage faradique.

IV.A.7.2. Etude de l'effet des plastifiants

Les membranes composées d'une matrice basée sur un polymère à forte température de transition vitreuse (e.g. PVC) nécessitent l'ajout de plastifiant. Ce solvant abaisse la température de transition vitreuse en remplaçant certaines liaisons polymère par des liaisons polymère-solvant, et rend la membrane plus souple et plus visqueuse. Les membranes PVC sont habituellement composées de 66% de plastifiant. C'est la quantité optimale nécessaire pour obtenir des membranes aux propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes et assurer la mobilité de ses constituants. Réduire ce rapport revient à concevoir des membranes possédant une meilleure adhérence, mais dont la résistivité est plus élevée [11]. La résistivité d'une membrane est également fortement dépendante de la polarité du solvant, et impacte la mobilité des espèces qui la constituent. Il existe de nombreux solvants, cependant, afin d'obtenir une phase organique homogène, ils se doivent d'être compatibles avec le polymère utilisé. Ainsi, les solvants les plus utilisés peuvent être de nature polaire, comme le 2-nitrophenyl octyl éther (n-POE), ou de nature apolaire, comme le bis (2-ethylhexyl)sebacate (DOS). Ils sont utilisés couramment : benzyl acétate (BA), bis-(1-butylpentyl)adipate (BBPA), bis(2-ethylhexyl) adipate (DOA), bis(2-ethylhexyl) phthalate(dioctyl phthalate) (DOP), bis(2-ethylhexyl) sebacate (BEHS), benzyle éther (DBE), dibutyl phthalate (DBP), dibutyl sebacate (DBS), didecyl phthalate (DDP), 2-nitrophenyl octyl éther (o-NPOE), tri-n-butyl phosphate (TBP) [12,13].

Pour la détection des ions de Fer, la membrane polymérique se compose de 2mg de l'ionophore, 2 mg d'additive : tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB), 29 % chlorure de polyvinyl (polymère : PVC de formule $-(CH_2-CHCl)_n$), 67% plastificateur (à chaque fois qu'ils ont étudié l'influence des plastifiants (2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE), Di-n-octyl phthalate, Bis (2-ethylhexyl) sebacate, Polyéthylène glycol (PEG)) par rapport à la masse totale du mélange ; tous ces éléments ont été dissous dans 5ml de THF et un volume de 5 μ l a été déposé sur l'électrode de platine à l'aide d'une micropipette ; laisser sécher pendant 2h de temps puis immerger dans une solution de nitrate de Fer 0.1 M pour le conditionnement

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

pendant 1/2 h. L'épaisseur de la membrane ainsi que le temps d'immersion ont été optimisés.

IV.A.7.2.1. Etude de l'effet du plastifiant [2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE)]

Le 2-nitrophényl octyl éther ($C_{14}H_{21}NO_3$) est un liquide jaunâtre fournit par Fluka de masse molaire égale à $251,33 \text{ g.mol}^{-1}$. Sa formule chimique est représentée dans la figure (IV.8) qui présente une très bonne hydrophobie, sa viscosité est de 12.8 mPa.s et il a une température d'ébullition de l'ordre de $197-198 \text{ }^\circ\text{C}$. Le logarithme de son coefficient de lipophile est de $5,90$.

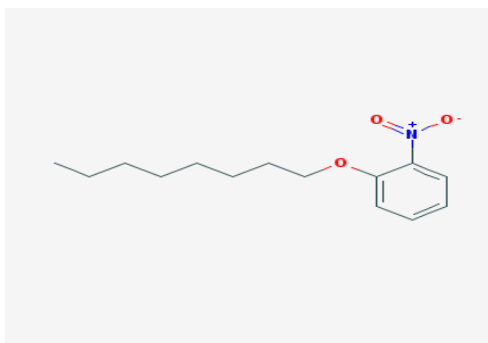


Figure (IV.8) : Formule chimique du 2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE)

Ce solvant, qui sera utilisé comme plastifiant, est l'un des solvants et des plastifiants les plus utilisés pour la conception de membranes d'affinité incorporant un complexant spécifique 24. Le 2-NPOE a des avantages supplémentaires, il est non volatil, insoluble dans l'eau et présente une faible viscosité. En effet, sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 23,1$) lui permet de solubiliser aisément le transporteur et le complexe soluté-transporteur forme à l'interface phase source-membrane, ce solvant est pratiquement le meilleur pour assurer le compromis de stabilité du complexe soluté-transporteur.

Nous avons préparé la membrane polymérique en mélangeant respectivement les proportions de 2% de benzo-18-crown-6 (ionophore), 2% d'additive : tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB), 29% chlorure de polyvinyle (PVC), 67% 2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE) ensuite le mélange est dilué dans 5ml de THF, un volume de $5\mu\text{l}$ est déposé sur l'électrode de travail en platine, laisser sécher pendant 2h puis l'immerger dans une solution de nitrate de fer 0.1 M pendant 1/2 h.

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**

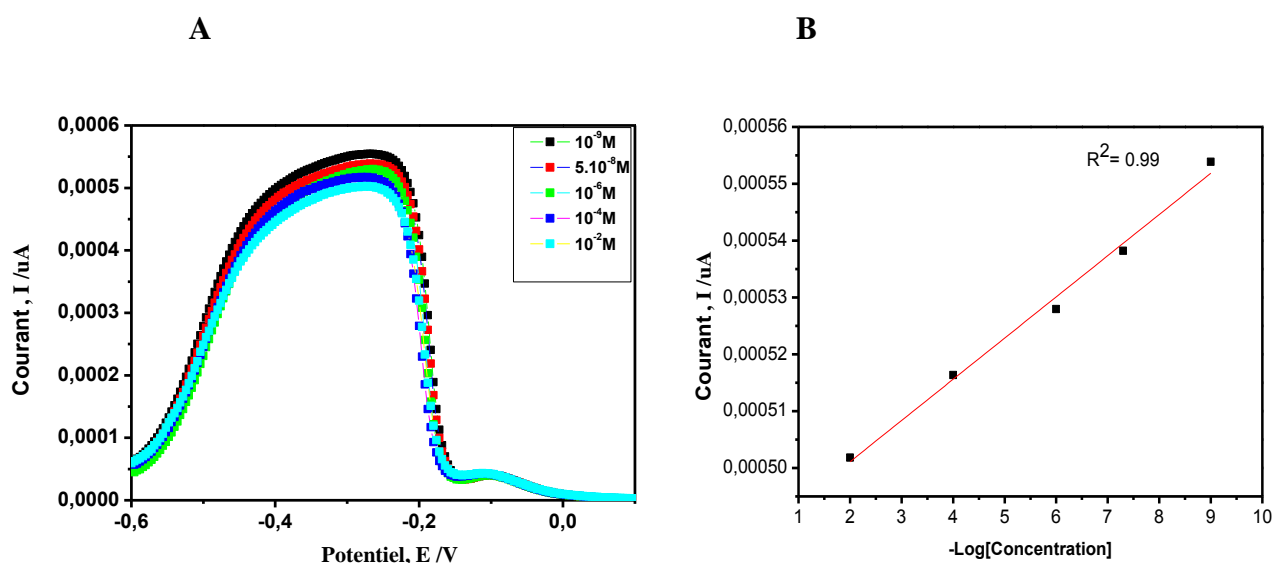


Figure (IV.9) :A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différente concentrations de Fe(NO₃)₃ **B.** Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

IV.A.7.2.2. Etude de l'effet du plastifiant [Di-n-octyl phthalate]

La membrane du capteur de Fer est réalisée sur la matrice PVC avec le crown éthers comme ionophore et Di-n-octyl phthalate comme plastifiant.

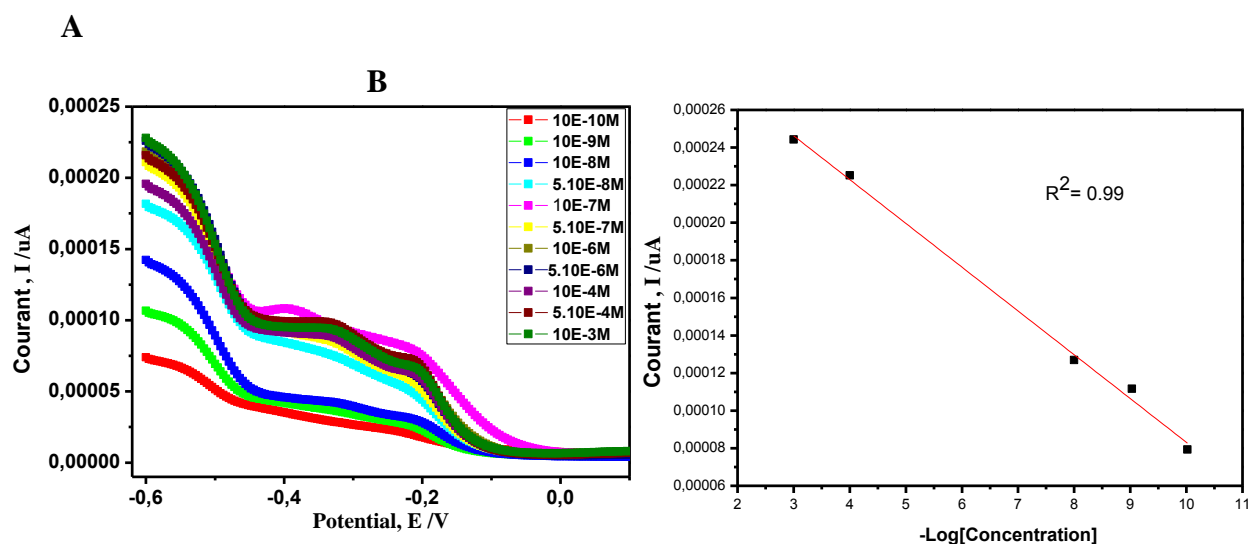


Figure (IV.10) :A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différente concentrations de Fe(NO₃)₃ **B.** Courbe de calibration présentant la variation

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

IV.A.7.2.3. Etude de l'effet du plastifiant [Bis (2-ethylhexyl) sebacate]

La membrane du capteur de Fer est réalisée sur la matrice PVC avec le crown éthers comme ionophore et Bis (2-ethylhexyl) sebacate comme plastifiant.

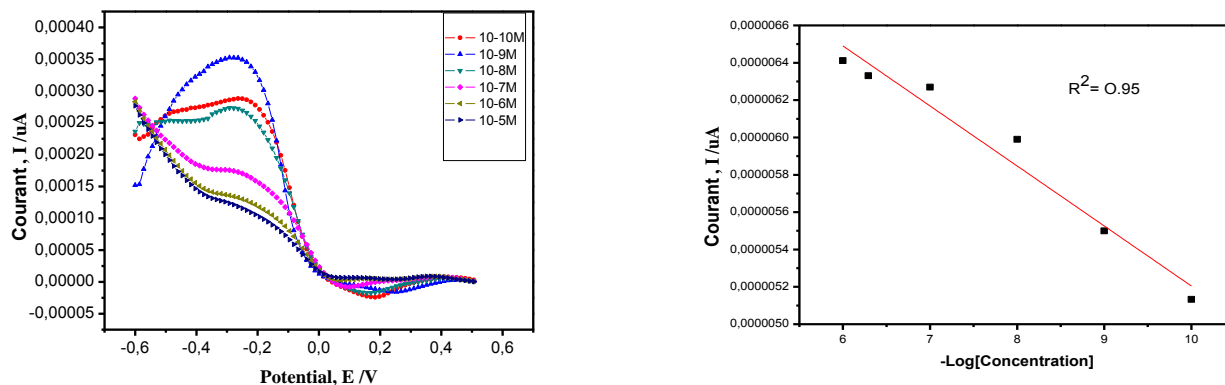


Figure (IV.11) :A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Fe(NO₃)₃. **B.** Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

IV.A.7.2.4. Etude de l'effet du plastifiant [Polyéthylène glycol (PEG)]

Dans ce contexte, le choix du polyéthylène glycol (PEG) natif ou modifié (fonctions amines ou acides) a été couramment utilisés dans le domaine biologique. Il est un polyéther composé des unités répétées d'oxyde d'éthylène $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ (Figure IV.4) et ayant une masse moléculaire inférieure à 20.000 g/mol. Au-delà de cette masse moléculaire, ce polymère est souvent appelé le PEO pour le polyéthylène oxyde. Il est généralement caractérisé par une forte densité des chaînes, une faible densité de charge et le maintien de l'interface hydrophile. Le PEG est un polymère non chargé, hydrophile et soluble à la fois dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques (THF, DMF, alcools, solvants chlorés...). Il possède une très haute pureté ; n'est quasiment pas toxique, ni immunogène. Un PEG ayant une longue chaîne a une meilleure capacité à être d'être solubilisé que plusieurs PEG de courte chaîne, pour un nombre d'unités total équivalent. L'emploi d'un PEG est en effet déjà connu pour

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

éliminer efficacement les interactions non spécifiques et espacer correctement les sondes sur la surface [14].

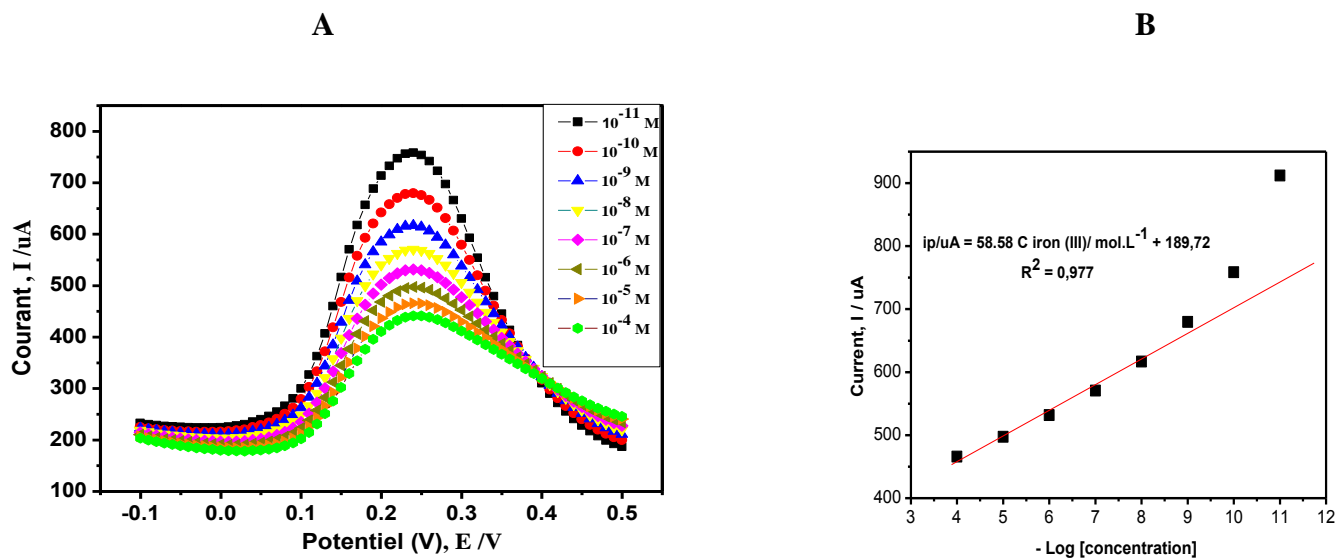


Figure (IV.12) :A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ **B.** Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2)

IV.A.7.2.5. Etude de l'effet de la membrane additionnelle (Nafion)

Le Nafion est un polymère perfluoré sur lequel ont été greffés des groupements carboxyliques $-\text{COOH}$ et sulfoniques $-\text{SO}_3\text{H}$. Leur ionisation, en milieu basique, conduit à la formation des anions carboxylate $-\text{COO}^-$ et sulfonate $-\text{SO}_3^-$, ce qui explique l'imperméabilité de la membrane aux anions [15].

Dans le cadre de l'amélioration des caractéristiques de la membrane sélective de l'ion de fer, nous avons proposé de la recouvrir avec une membrane additionnelle (Nafion); afin de limiter les effets d'ion gênant par une barrière efficace.

Au cours de cette étude, nous avons procédé à des mesures de SWV pour l'étude de la réponse de l'électrode de platine recouverte de notre membrane et comportant une seule couche en 100 μL Nafion et 2 mg d'éther-couronne (18C6). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.13).

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

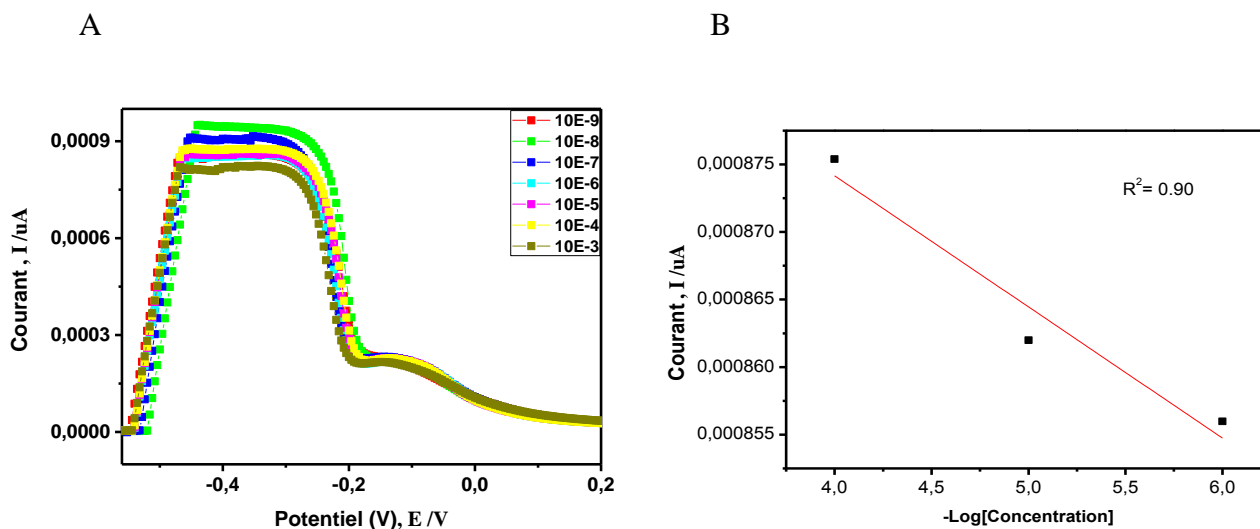


Figure (IV.13) :A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ **B.** Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

L'ensemble des résultats obtenus après simulation est présenté dans le tableau (IV.2). Les voltammogrammes à signaux carrés obtenus après des injections successives des ions de Fer sont donnés sur la figure (IV.12) A. Un pic anodique centré à $0,22\text{V}$ est observé. Les résultats présentés sur la Figure (IV.12) A montrent une diminution linéaire de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la concentration de l'analyte.

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**

Tableau (IV.2) : Les caractéristiques de chaque capteur

Membrane Nombre	Composition de la membrane (%)				Sensibilité ($\mu\text{A}/\text{mol L}^{-1}$)	Gamme linéaire (M)	R ²
	PVC (mg)	Plastifiant (mg)	Additif (mg) (TBATPB)	Ionophore (mg)			
M1	29	2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE)	2	2(18-6 (crown éther))	7.24	$5.10^{-7}-10^{-2}$	0.99
M2	29	Di-n-octyl phthalate	2	2(18-6 (crown éther))	2.33	$10^{-8} - 10^{-3}$	0.99
M3	29	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	2	2(18-6 (crown éther))	2.21	$10^{-9} - 10^{-6}$	0.95
M4	29	Polyethylene glycol(PEG)	2	2(18-6 (crown éther))	58.58	$10^{-9} - 10^{-4}$	0.97
M5		100 μL de Nafion		2(18-6 (crown éther))	9.70	$10^{-6} - 10^{-4}$	0.90

IV.A.7.3. Interprétation des résultats et le rôle des plastifiants

Le plastifiant est un composé qui introduit dans la matrice du polymère de base afin d'augmenter la distance entre les molécules du polymère et réduire ainsi l'intensité des forces intermoléculaires qui existent entre les chaînes du polymère. Les plastifiants les plus utilisés sont : 2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE), Di-n-octyl phthalate, Bis (2-ethylhexyl) sebacate, Polyéthylène glycol (PEG)).

D'après ce tableau, Nous remarquons que la meilleure efficacité de détection des ions de FER a été obtenue avec le Polyéthylène glycol (PEG) qui vient augmenter ainsi le nombre des groupements réactifs dans le mélange et réagit d'un autre côté avec les molécules d'eau vu son caractère hydrophile. Il s'est avéré que la sensibilité de la membrane plastifiée avec PEG avaient la teneur la plus élevée, ce qui est dû à l'hydrophilie du PEG qui fait qu'il ait une forte interaction avec les molécules d'eau.

Le choix du PEG pour la plastification est basé sur les bons résultats obtenus dans la littérature, pour la plastification du PLA [16, 17-18], et du mélange PLA/CS [19].

Les courbes SWV pour différents rapports sont présentés sur la figure (IV.12) (A). On constate que l'intensité du maximum du pic se varie linéairement avec le potentiel.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.A.7.4. Effet de la composition de la membrane

Il est bien connu que la composition des membranes polymériques peut naturellement affecter ses caractéristiques. Par conséquent, certaines compositions différentes de la membrane sélective Fe^{3+} ont été optimisées et les résultats (sensibilités des électrodes modifiées) étaient dans le tableau (IV.2).

Généralement, les plastifiants qui sont définis comme de petites molécules augmentent non seulement la flexibilité mais aussi la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz, comme ils sont illustrés par (Sorbal et al, Baldwin et al). [20.21].

Dans ce travail, cinq membranes polymériques de nature variable de plastifiant ont été préparées (Tableau (IV.2)). Il est à noter que les meilleures caractéristiques de membrane sont obtenues à un plastifiant PEG (M4), comme on le voit, en comparant la composition de M3 et M4, la sensibilité de la réponse de la membrane a été augmentée de $2,21 \mu A / mol.L^{-1}$ à $58,58 \mu A / mol.L^{-1}$. Une bonne réponse a été obtenue dans une large plage de concentration de 10^{-4} à $10^{-9} mol.L^{-1}$.

D'après le tableau I, nous observons que la présence de PEG dans la membrane polymérique induit la stabilité et conduit à la meilleure réponse avec un PVC optimisé; PEG ; TBATPB et benzo-18-couronne-6 % en poids de 29; 67; 2 et 2 respectivement.

La figure (IV.12) représente la performance SWV de Fe (III) dans du $NaNO_3$ 0,1 M ajuster avec HCl 0,1 M (pH: 2). L'image significative du signal de réponse du capteur à la sensibilité au fer a été trouvée autour de 0,22V. Une variation significative a été observée pour les ions de fer seulement mais aucun changement de signal n'a été observé pour les autres ions testés. Le phénomène de complexation est basé sur l'association ionique du fer qui induit l'intensité du signal de pic à 0,22V. Les courants de pointe ont été extraits et tracés en fonction de la concentration (IV.12). L'équation de régression linéaire associée était:

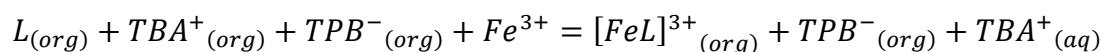
$$I_p = 58,58 C Fe(III) + 189,72 \dots \dots \dots Eq(IV.2)$$

Et le coefficient de corrélation était $R^2 = 0,977$. La limite de détection de cette électrode était de $10^{-10} moles L^{-1}$. Le capteur membranaire proposé a été préparé par incorporation du ligand l'éther couronne (crown -18-6) (L) dans une membrane polymère plastifiée contenant du TBATPB, comme additif anionique lipophile. Le

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

ligand se lie aux ions Fe^{3+} (M) sous des interactions physico-chimiques spécifiques. Les sites anioniques lipophiles, TPB^- , fournissent à la membrane d'optode les propriétés d'échange d'ions nécessaires, car l'éther couronne (crown -18-6) ne peut pas fonctionner comme un échangeur d'ions mais peut agir comme un ligand neutre. Dans les conditions expérimentales les plus fines prenant en compte la formation d'un complexe 1: 1 au sein de L et M dans la phase organique, la réaction du système optique proposé peut s'expliquer par la voie d'échange ionique suivante :

Les relaxations observées ont été ajustées de façon permanente par le mécanisme de réaction d'Eigen-Winkler (Eigen et al. 1970) (Equation IV.3).



.....(Eq IV.3)

Les études ci-dessus donnent un guide sur la formation des complexes entre la cavité de l'éther-couronne et l'ion Fe (III) utilisé dans ce travail. La formation des complexes en liant la cation est causée par l'interaction électrostatique ion-dipôle entre la cation et les atomes d'oxygène dans l'anneau d'éther couronne [22]. La formule structurale suivante peut être faite pour les complexes de 1: 1 (ligand: métal). Comme le montre la figure (IV.14). Les complexes stables 1: 1 sont obtenus en fonction de la taille des cations qui a un diamètre ionique ($Fe^{3+} = 1,28A^0$) ajusté à la taille de la cavité de l'éther couronne à B18C6 ($2,6-3,2A^0$) [23].

IV.A.7.5. Mécanisme d'échange

La voltamétrie à signaux carrés (SWV : Square Wave Voltammetry) a été utilisée pour la détermination de la sensibilité de la surface modifiée vis-à-vis des ions métalliques. Une amplitude de 40mV, un pas de potentiel de 6mV, sont les paramètres utilisés au cours des mesures.

Après traitement des courbes d'évolution du courant du pic obtenu nous avons tracé la courbe de sensibilité qui donne la variation du courant en fonction du logarithme de la concentration.

La possibilité de complexer les cations métalliques à l'aide de polyéthers cycliques a été mise en évidence. En effet; les cations métalliques sont; en quelque sorte;-piégées-

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

dans l'espace central libre formé par la chaîne fermée des atomes d'oxygène. Ils y sont maintenus par le jeu des interactions nucléophiles avec les doublets non partagés de ces derniers. C'est le cas de l'éther couronne (crown -18-6) avec l'ion de FER.

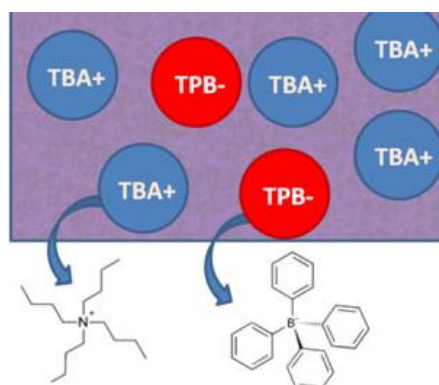
IL a été montré clairement qu'il est possible de réaliser une complexation des cations métalliques par ce type de ligand sous contrôle électrochimique il existe une corrélation entre la taille de la cavité du macrocycle et celle du cation piégée

Le capteur a été préparé par incorporation de l'éther couronne (crown -18-6) L lipophile dans une membrane de PVC plastifié contenant tétrabutylammonium tétraphénylborate (TBATPB). Une fois introduit dans les solvants, ces sels se dissolvent et des ions se forment: TBATPB devient tétrabutylammonium (TBA^+) et tétraphénylborate (TPB^-), en tant qu'additif tensioactif anionique lipophile. Les éthers couronnes sont utilisés comme fixateur moléculaire et ils illustrent un groupe de composé avec une capacité de coordination sélectivement avec les ions métalliques.

Le présence de l'hétéroatome dans le centre d'une molécule d'éther couronne, qui est d'avoir seule paire d'électrons offre la complexant capacité d'un grand choix de cations métalliques.

La formation du complexe est influencée notamment par l'ajustement entre la taille de la cavité et celle du cation et par la nature même du cation et des atomes donneurs. L'éther couronne possède des propriétés de liaison spécifiques pour des ions Fe et sa fluorescence est fortement affectée à la suite de l'événement de liaison. Les sites anioniques lipophiles, fournissent la membrane optode avec les propriétés d'échange d'ions nécessaires, parce que l'éther couronne (crown -18-6) agit comme un ligand neutre et, par conséquent, ne peut pas fonctionner comme un ion échangeur. Sous les conditions expérimentales utilisées, et compte tenu de la formation d'un mélange 1: 1 complexe entre L et Fe dans la phase organique, le mécanisme du système optique proposé de réponse peut être expliqué par la voie d'échange d'ions suivant :

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**



Voie d'échange d'ions

Dans la plupart des cas, les processus de complexation de l'éther des cations couronne en métal peuvent être expliqués par le mécanisme de (Eigen & Winkler, 1970) (équation IV.4):

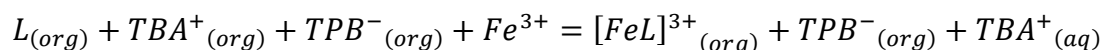


M^+ : C'est Fe^{3+} . L^- : éthers couronne (crown -18-6);

$M^+ \cdots L^-$ = Solvant séparés paire de ligand macrocyclique métal;

M^+L = Paire de contacts

$(ML)^+$ = Finale complexe avec un cation de métal noyée dans la cavité macrocyclique



IV.A.7.5.1.Mecanisme final de la complexation

Ce phénomène de complexation de cations métalliques par ce type de ligand est schématisé comme suit :

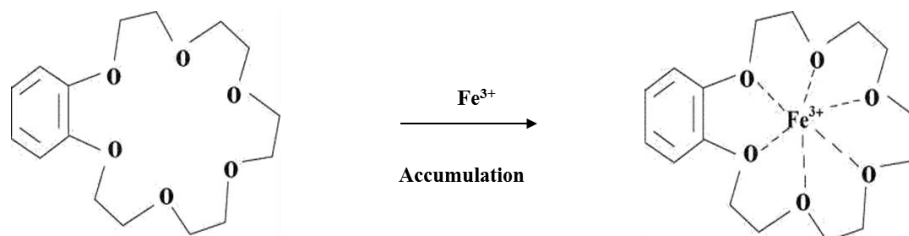


Figure (IV.14) Illustration schématique de la détection du Fe (III) à l'aide d'une électrode de platine PVC / PEG / modifiée [10]

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.A.8. Etude de l'effet des zéolithes

L'incorporation de l'ionophore dans la membrane lui confère une sensibilité à un ion précis. Afin d'avoir un meilleur comportement de notre capteur, on a essayé d'étudier l'effet de type de l'ionophore, élément essentiel et responsable d'échange d'ions entre l'électrolyte et notre capteur.

IV.A.8.1 : Etude de l'effet de la zéolithe de type FAUJASITE (FAU)

La membrane doit avoir des caractéristiques spécifiques en vue de leur intégration comme moyen d'analyse : Stable, Poreuse, solide et sélective.

Pour cela, notre membrane est constituée d'une masse à optimiser de 2% d'ionophore (FAUJASITE (FAU)) et 2% d'additive : tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB), 29% chlorure de polyvinyle (PVC), 67% Polyethylene glycol (PEG). Ensuite le mélange est dilué dans 5ml de THF pour avoir une solution homogène liquide (membrane), un volume de 5 μ l est déposé sur l'électrode de travail en platine, laisser sécher pendant 2h puis l'immerger dans une solution de nitrate de fer 0.1 M pendant 1/2 h.

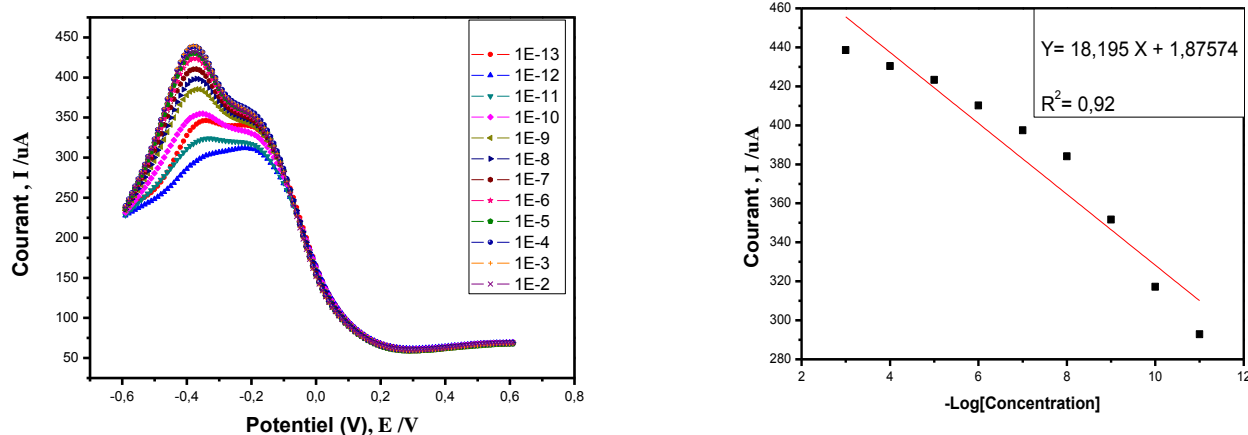


Figure (IV.15) :A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Fe (NO₃) avec la membrane d'ionophore (FAUJASITE (FAU)). **B.** Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics

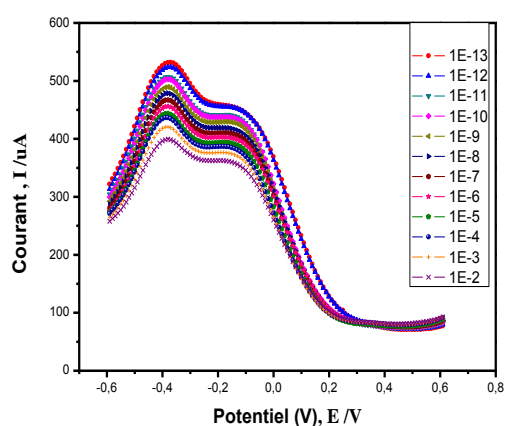
ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

IV.A.8.2. Etude de l'effet de la zéolithe de type CHABAZITE (CHA)

Notre membrane est constituée d'une masse à optimiser de 2% d'ionophore CHABAZITE (CHA) et 2% d'additive : tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB) ,29% chlorure de polyvinyle(PVC), 67% Polyethylene glycol (PEG) le tout est mélangé et solubilisé dans le Tetrahydrofurane (THF) pour avoir une solution homogène liquide , un volume de 5µl est déposé sur l'électrode de travail en platine, laisser sécher pendant 2h puis l'immerger dans une solution de nitrate de fer 0.1 M pendant 1/2 h.

A



B

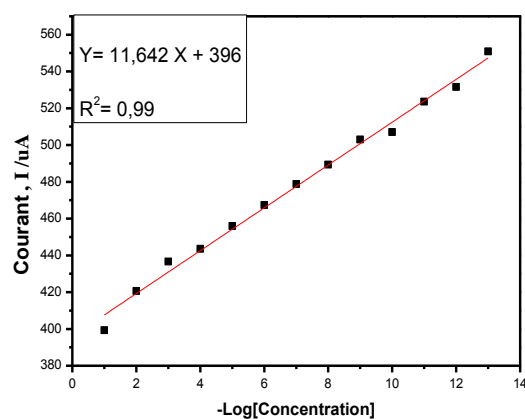


Figure (IV.16) : A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Fe(NO₃) avec la membrane d'ionophore (CHABAZITE (CHA)). B. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.A.8.3. Etude de l'effet de la zéolithe de type ZSM-5

Notre membrane est constituée d'une masse à optimiser de 2% d'ionophore ZSM-5 et 2% d'additive : tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB) ,29% chlorure de polyvinyle(PVC), 67% Polyethylene glycol (PEG) le tout est mélangé et solubilisé dans le Tetrahydrofurane (THF) pour avoir une solution homogène liquide , un volume de 5 μ l est déposé sur l'électrode de travail en platine, laisser sécher pendant 2h puis l'immerger dans une solution de nitrate de fer 0.1 M pendant 1/2 h.

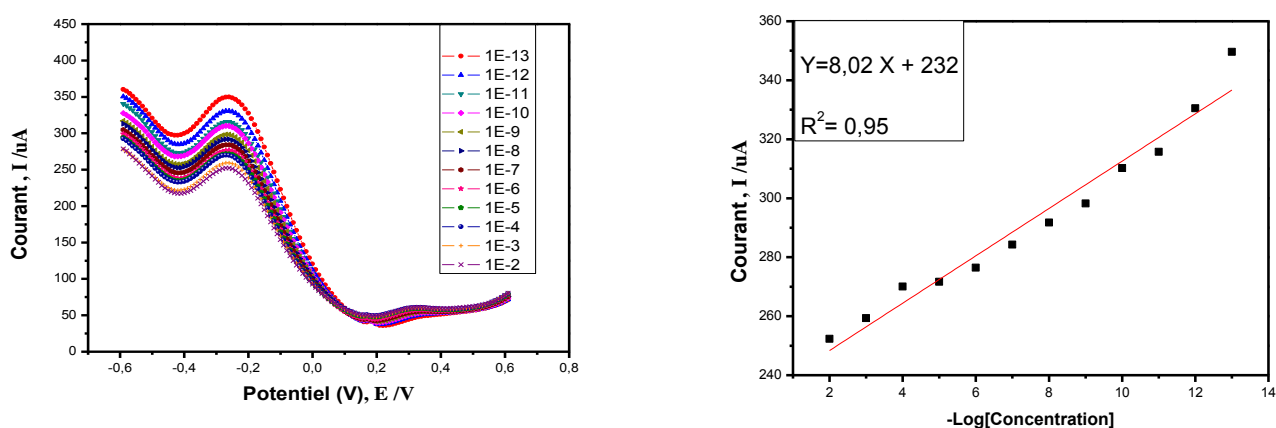


Figure (IV.17) : A. Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de Fe (NO₃) avec la membrane d'ionophore ZSM-5. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (IV.15.16.17) et regroupés dans le tableau (IV.3).

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**

Tableau (IV.3) : Effet des compositions de membranes préparées en mélangeant la ionophore zéolite dans du NaNO_3 0,1 M ajuster avec HCl 0,1 M (pH: 2).

COMPOSITION D'ÉLECTRODE	Sensibilité ($\mu\text{A}/\text{mol L}^{-1}$)	Gamme lineaire(M)	LOD (M)	R^2
2% Faujasite($(\text{Na}_2;\text{Ca}) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) + 29%PVC + 67% PEG + 2% TBATPB	11.85	10^{-8} - 10^{-5}	10^{-8}	0.92
2% Chabazite ($(\text{Ca},\text{K}_2,\text{Na}_2)_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) + 29%PVC + 67% PEG + 2% TBATPB	11.44	10^{-8} - 10^{-4}	10^{-8}	0.99
2% ZSM-5 + 29%PVC + 67% PEG + 2% TBATPB	8.02	10^{-8} - 10^{-4}	10^{-5}	0.95
2% Crown ether + 29 % PVC + 67 % PEG + 2 % TBATPB	58.58	10^{-9} - 10^{-4}	10^{-10}	0.97

D'après ce tableau, Nous remarquons que la valeur de la pente de la courbe d'étalonnage de Crown éther est 5 fois plus élevée que celle de Faujasite, Chabasite; et ZSM5. Au-delà de cette valeur, la réponse du capteur augmente et cela est probablement dû à l'extractibilité élevée de l'ionophore formé - éther de couronne - dans la matrice d'électrode. Cela permet de conclure que la plupart d'entre elles Faujasite, Chabasite, ZSM5 ont des pentes plus faibles. La sensibilité 58,58 $\mu\text{A} / \text{mol.L}^{-1}$ est sans doute l'optimum car elle présente la plus grande valeur de la sensibilité.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

L'effet d'incorporation des zéolithes dans la membrane déposée sur l'électrode de platine est illustré par les courbes de calibration obtenue comme le montre la figure suivante :

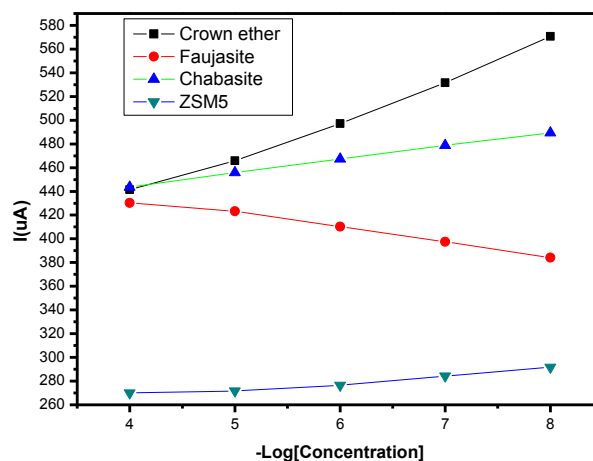


Figure (IV.18) : Effet des teneurs en ionophore de la zéolite sur les capteurs à base de Faujasite, Chabasite, ZSM5, éther de couronne utilisant un plastifiant PEG.

L'électrode de travail a été préparée en mélangeant 2 mg d'ionophore de zéolite, 67 mg de PEG et 29 mg de chlorure de polyvinyle et 2 mg de TBATPB. Les mélanges dans différentes quantités de poids et les sensibilités d'électrodes modifiées dans différentes compositions sont indiquées dans le Tableau (IV.2).

Figure (IV.18) montre la réponse comparative des teneurs en ionophore de zéolite sur des capteurs à base de Faujasite, Chabasite, ZSM5, éther de couronne en utilisant un plastifiant PEG. Les courbes linéarisées peuvent être définies avec les équations suivantes:

$$I_p / \mu\text{A} = 11,85 \text{ C fer (III) / mol L}^{-1} + 480,1. \quad R^2 = 0,92$$

$$I_p / \mu\text{A} = 11,44 \text{ C fer (III) / mol L}^{-1} + 398,297. \quad R^2 = 0,99$$

$$I_p / \mu\text{A} = 08,025 \text{ C fer (III) / mol L}^{-1} + 245,253. \quad R^2 = 0,95$$

$$I_p / \mu\text{A} = 58,58 \text{ C fer (III) / mol L}^{-1} + 189,72. \quad R^2 = 0,97$$

Pour faujasite, Chabasite, ZSM5 et éther de couronne, respectivement. Les courbes linéarisées révèlent que la pente de la courbe d'étalonnage de éther de couronne est 5 fois plus élevée que celle de Faujasite, Chabasite; ZSM5. Les résultats sont montrés sur la figure (IV.18). Il indique que l'éther couronne à le meilleur résultat pour la

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

détection du fer, principalement en raison de son extractibilité élevée de l'ionophore formé - éther de couronne - dans la matrice d'électrode. Lorsque l'on compare cette électrode à celles qui ont été préparées (Faujasite, Chabasite, ZSM5), on constate que la plupart d'entre elles ont des pentes plus faibles.

IV.A.9. Comportements du capteur vis-à-vis d'autres ions

Etude de la sélectivité du capteur : Il est très rare d'atteindre une sélectivité de 100%. La plupart des électrodes ioniques spécifiques ne montrent qu'une sensibilité accrue pour un type d'ion particulier, mais elles réagissent aussi avec des ions ayant des propriétés chimiques voisines ou une structure similaire.

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

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés d'étudier la réponse du capteur élaboré pour la détection de l'ion de FER vis-à-vis d'autres ions tels que : Ni (II), Al (III), Zn (III), Cd (II), Gd (II) et Cu (II).

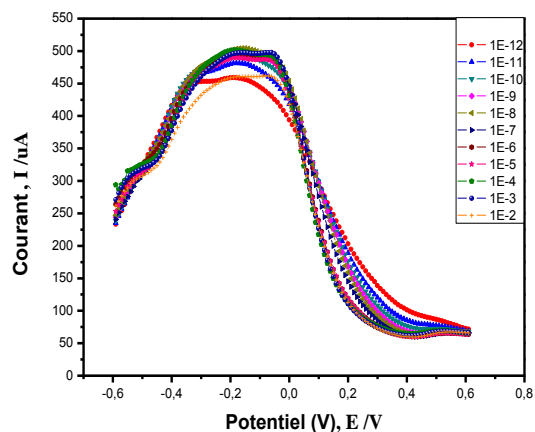
La procédure consiste à mesurer la réponse du capteur à l'ajout de substance interférente: une courbe d'étalonnage pour chaque substance interférente est tracée et comparée à la courbe d'étalonnage de l'analyte, dans des conditions de fonctionnement identiques. La sélectivité est exprimée par le rapport entre la sortie du signal avec l'analyte seul et celle avec la substance interférente seule, à la même concentration que celle de l'analyte.

a) Réponse à l'ion interférent Ni²⁺

La figure (IV.19) représente la réponse du capteur de fer à des concentrations fixes de l'ion nickel.

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**

A



B

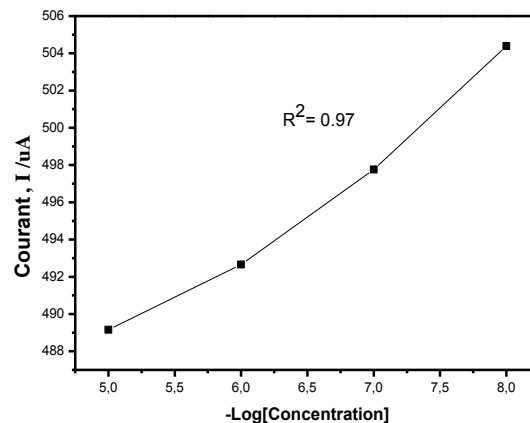
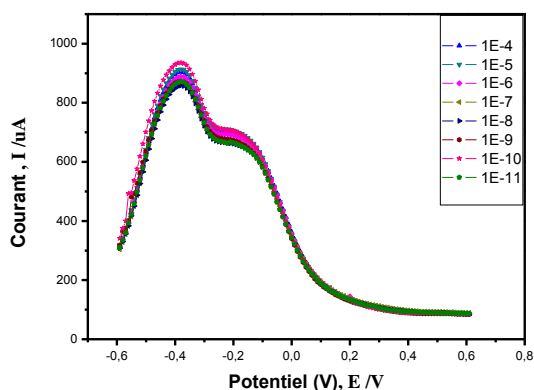


Figure (IV.19) : A. Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de **Nickel**. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de **Nickel** en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

b) Réponse à l'ion interférent Al

La figure (IV.20) représente la réponse du capteur de fer a des concentrations fixes de l'ion aluminium.



A B

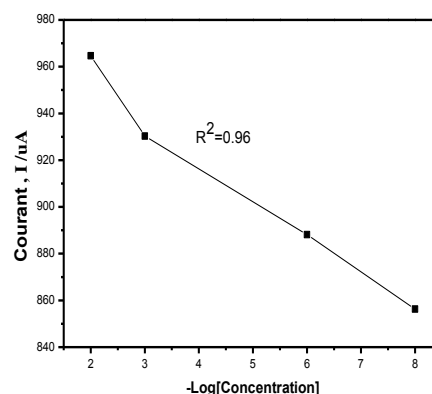


Figure (IV.20) : A. Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations d'**Aluminium**. B. Courbe de calibration présentant la

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de d'Aluminium en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

c) Réponse à l'ion interférent Zn

La figure (IV.21) représente la réponse du capteur de fer a des concentrations fixes de l'ion zinc.

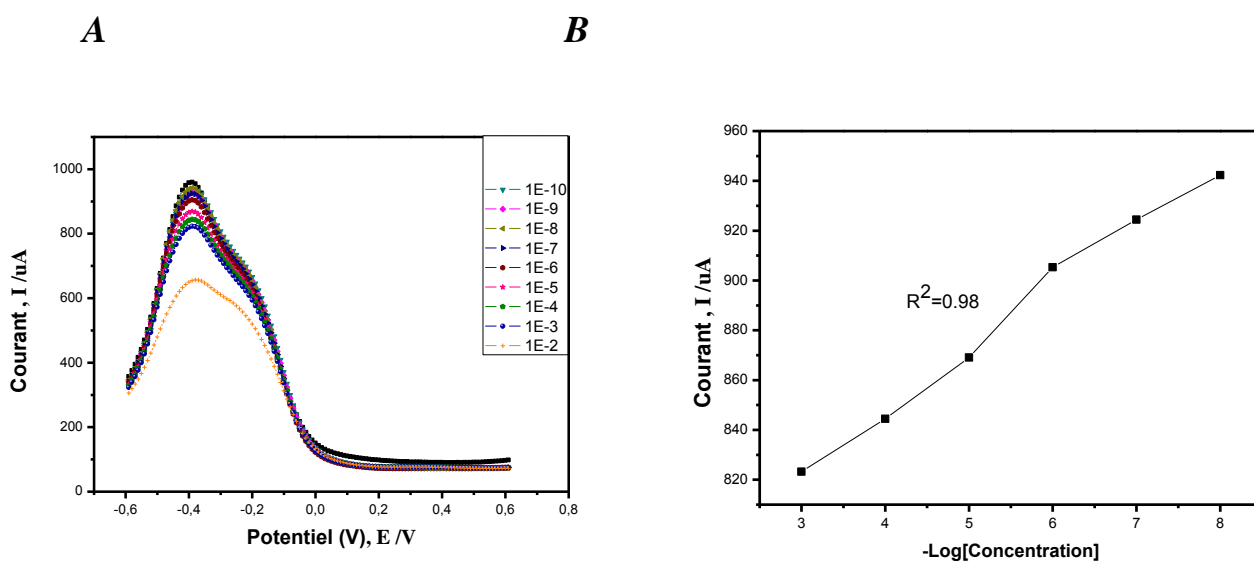


Figure (IV.21) :A. Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de **Zinc**. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de **Zinc** en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

d) Réponse à l'ion interférent Cd

La figure (IV.22) représente la réponse du capteur de fer a des concentrations fixes de l'ion cadmium.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

A

B

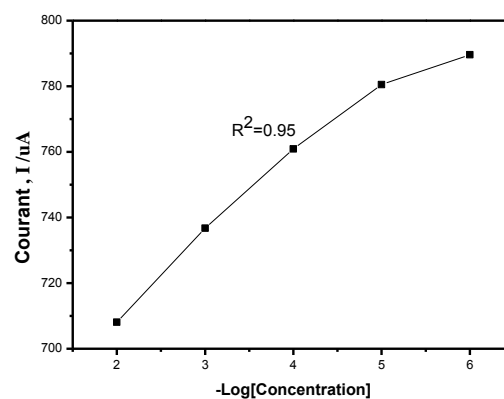
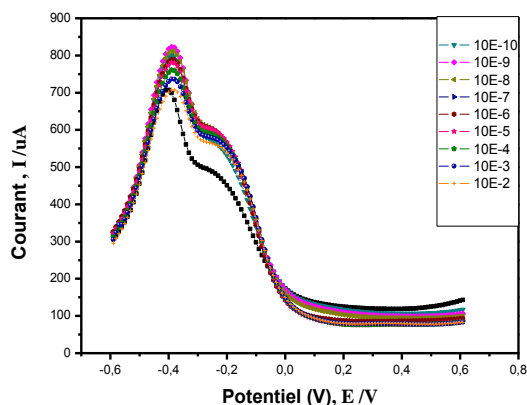


Figure (IV.22) :A.Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de **Cadmium**. B. Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de **Cadmium** en milieu 0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

e) Réponse à l'ion interférent Gd

La figure (IV.23) représente la réponse du capteur de fer à des concentrations fixes de l'ion Gadolinium.

A

B

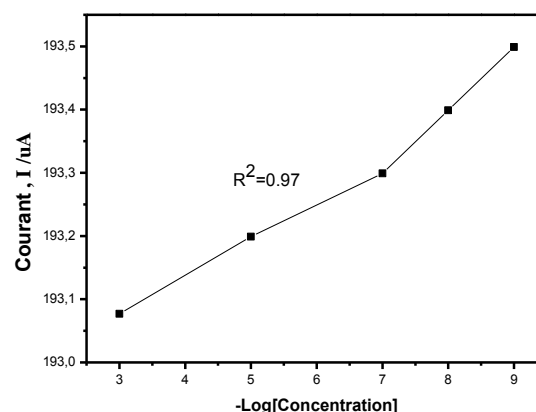
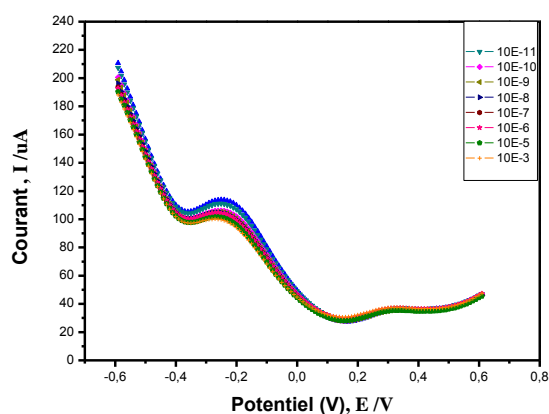


Figure (IV.23) : Voltammogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de **Gadolinium**. Courbe de calibration présentant la

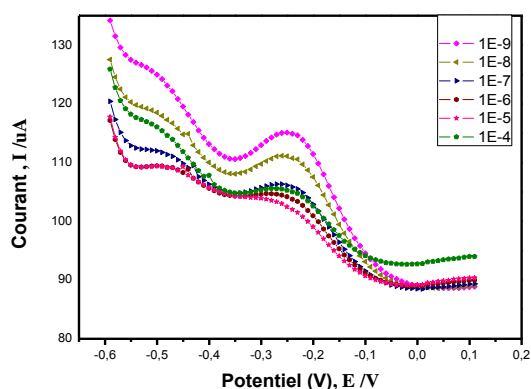
ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de **Gadolinium** en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

f) Réponse à l'ion interférent Cu

La figure (IV.24) représente la réponse du capteur de fer à des concentrations fixes de l'ion cuivre.

A



B

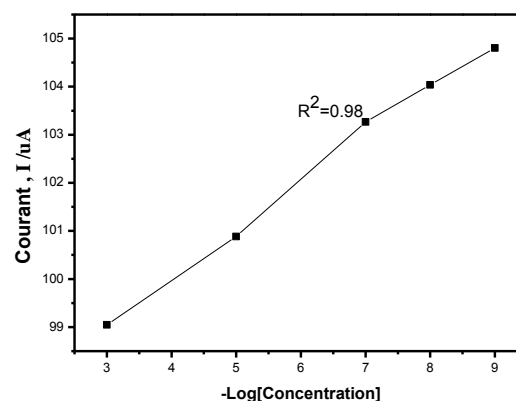


Figure (IV.24) :A. Voltammogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de **Cuivre**. **B.** Courbe de calibration présentant la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de **Cuivre** en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

De ces figures (IV.19.20.21.22.23.24), on a tracé les courbes de calibration qui sont représentées sur la Figure (IV.25).

Interférences des ions métalliques

La figure IV.25 présente les courbes de calibration correspondante à l'influence de l'injection des différentes concentrations des ions métalliques sur la réponse de l'électrode de platine modifiée par la composition optimale de la membrane M4.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

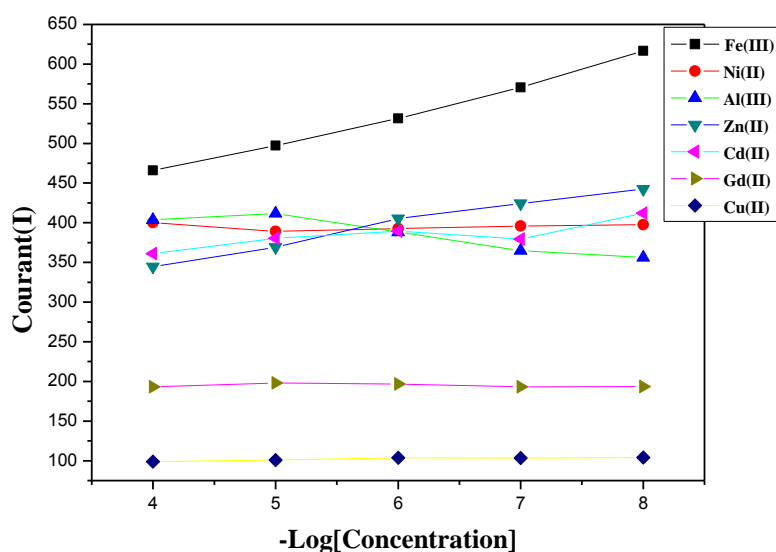


Figure (IV.25) : Courbes de calibration correspondantes à l'influences des interférents métalliques sur la réponse de l'électrode de platine modifiée par la composition optimale de la membrane M4.

La sélectivité est un facteur important pour l'électrode sensible au fer. La procédure consiste à mesurer la réponse du capteur à l'ajout de substance interférente: une courbe d'étalonnage pour chaque substance interférente est tracée et comparée à la courbe d'étalonnage de l'analyte dans des conditions de fonctionnement identiques. La sélectivité est exprimée comme le rapport du signal de sortie avec l'analyte seul à celui avec la substance interférente seule, à la même concentration que celle de l'analyte. Les réponses du capteur de fer vers Ni (II), Al (III), Zn (III), Cd (II), Gd (II) et Cu (II) à pH: 2 sont étudiées en utilisant la méthode de la voltampérométrie en onde carrée (SWV) afin de déterminer la sélectivité de l'électrode modifiée vis-à-vis de certains ions de métaux lourds. Les voltamogrammes a onde carrée ont été enregistrés entre -0,6 et 0,6 V avec une amplitude d'impulsion de 40 mV et une fréquence de pas de 20 Hz. La concentration a été obtenue en faisant tomber l'électrode modifiée dans 5 ml de cellules contenant des ions Fe^{3+} ont différentes concentrations sous agitation pendant 5 minutes. Les courbes de calibration figure (IV.26) du capteur pour les ions de fer, de nickel, d'aluminium, de zinc, de cadmium, de gadolinium et de cuivre ont

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**

été obtenues à partir des réponses voltampérométriques. Nous montrons que la réponse du capteur pour Fe (III) est meilleure que celle de Ni (II), Al (III), Zn (III), Cd (II), Gd (II) et Cu (II). Ce résultat indique que le capteur électrochimique a plus de sélectivité vis-à-vis des ions Fe (III).

La limite de détection (LOD) du capteur de fer (III) a été étudiée et comparée aux valeurs de la littérature (Tableau IV.4). Comme on le voit, notre capteur montre une meilleure LOD d'environ $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ avec une gamme linéaire de $1,0 \times 10^{-4}$ à $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ vers Fe^{3+} par rapport à ceux rapportés dans les références (Mohammad et al. 2012, Cleiton et al. 2008) [3], [4].

Tableau (IV.4) : Limite de détection (LOD) du capteur de fer par rapport aux valeurs de la littérature.

Gamme linéaire $C/\text{mol L}^{-1}$	Limite de détection LOD/ mol L^{-1}	References
1.25×10^{-6} à 2.68×10^{-5}	1.94×10^{-7}	[9]
1.8×10^{-3} à 70×10^{-3}	1.2×10^{-3}	[10]
6.0×10^{-6} à 2.0×10^{-5}	2.4×10^{-6}	[11]
1.0×10^{-4} à 1.0×10^{-9}	1.0×10^{-10}	Ce travail

Partie B. APPLICATION DU CAPTEUR DANS LES ZONES REELLES

IV.B.1. Analyse des échantillons réels

Nous avons testé et analysé 05 échantillons réels, les échantillons de l'eau réelle ont été prélevés de la station de compression et de réinjection de gaz de la Nouvelle zone nord du complexe industriel Naili Abdelhalim (ZCINA), centre industriel situé au nord de Hassi Messaoud (Ouargla), Parallèlement, les même échantillons ont été analysé par des tests en cuve par l'utilisation des produits de laboratoire HACH LANGE. Dans un premier temps les solutions ont été décantées, filtrées et

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

centrifugées à la vitesse de 9000 tr / min. Ensuite, les solutions centrifugées ont été diluées à 25 ml avec de l'eau distillée dans un ballon calibré. La détermination de la concentration du fer est effectuée avec un spectrophotomètre à une longueur d'onde fixe de 510 nm. Puis, les échantillons ont été conditionnés par ajustement du pH à 2 par ajout de tampon NaNO_3 0,1 M ajusté avec HCl 0,1 M, puis dilué. Dans chaque expérience, chaque échantillon a été analysé par la méthode de détection électrochimique (SWV), la méthode de voltamétrie à ondes carrées (SWV) a été utilisée pour la détermination de l'ion de fer, ce procédé est basé sur la combinaison d'une modulation carrée d'amplitude $\Delta E = 40$ mV et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 20$ Hz). En utilisant le capteur basé sur la membrane polymérique de 2% de benzo-18-crown-6 (ionophore), 2% d'additive : tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB) ,29% chlorure de polyvinyle(PVC), 67% PEG et avec les concentrations de Fe (III) trouvées par la méthode spectrophotométrique (instrument de Hach Lange), afin de comparer les deux méthodes.

Préparation des 05 échantillons réels

- 1- SONATRACH/DP/CINA -HMD (STATION DÉSHUILLAGE)
Point de prélèvement : Entrée des ballons IGF/DGP avant la coagulation /Floculation
- 2- SONATRACH/DP/CINA-HMD (STATION DÉSHUILLAGE) Point de prélèvement : Sortie des ballons IGF/DGP après la coagulation /Floculation
- 3- SONATRACH/DP/CINA-HMD (STATION DÉSHUILLAGE)
Point de prélèvement : Entrée du ballon tri phasique (eau/huile/gaz)
- 4- SONATRACH/DP/CINA-HMD (STATION DÉSHUILLAGE)
Point de prélèvement : Sortie du ballon tri phasique (eau/huile/gaz)
- 5- SONATRACH/DP/CINA-HMD (STATION DÉSHUILLAGE)
Point de prélèvement : bassin de décantation.

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**



Figure (IV.26) : le séparateur tri-phasique.



Figure (IV.27) : Le Séparateur de flottation à gaz induit (IGF).

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.



Figure (IV.28) : le séparateur à gaz dissous (DGF).

Des échantillons ont été prélevés et analysés au laboratoire afin de les comparer avec nos essais du traitement proposé.



ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

1- Calcul de la Conductivité électrique et TDS



Tableau (IV.5) : Résultats des analyses des échantillons prélevé.

	Echantillon-1-	Echantillon-2-	Echantillon-3-	Echantillon-4-	Echantillon-5-	
Température : 26.3 °C	La Conductivité électrique	97.5 Millisiemens (mS).	97.0 Millisiemens (mS).	92.5 Millisiemens (mS).	94.1 Millisiemens (mS).	91.5 Millisiemens (mS).
	(TDS) Solides dissous totaux	67.3 g /litre	66.9 g /litre	63.2 g /litre	64.4 g /litre	62.4 g /litre

2. Les échantillons pendant la décantation : Pour éliminer les matières en suspension



Figure (IV.29) : Les échantillons pendant la décantation.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

1- Les échantillons pendant la filtration, coagulation et la centrifugation



Figure (IV.30) : Les échantillons pendant la filtration, la coagulation et la centrifugation.

IV.B.2. Calcul de la concentration de FER dans les échantillons

Les ions fer(II) forment avec la 1.10-phénantroline un complexe rouge-orange.

Les ions fer(III) sont réduits à l'état fer(II).

Une série d'expériences ont été réalisées pour la détermination de la concentration de Fe (III).

☞ *Mode opératoire :*

1. Insérer le filtre 510 nm.
2. Introduire la cuve pour solution zéro (valeur à blanc avec l'échantillon d'eau) et appuyer sur la touche " Null" (zero).
3. Introduire la cuve d'analyse et appuyer sur la touch" Entrer "
4. Noter le résultat : Fe (II).
5. Retirer la cuve d'analyse.

Visser un DosiCap A (LCK 320 A) sur la même cuve. Mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite. Après 3 min, mélanger à nouveau. Bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.

6. Introduire de nouveau la cuve d'analyse et appuyer sur (Entrer).
7. Noter le résultat : Fe_{tot}.

8. Calcul du Fe (III)-concentration: $Fe_{tot} - Fe(II) = \text{mg/L Fe(III)}$

Les résultats de Fe (II), Fetot (Fe total) et Fe (III) sont représentés dans le Tableau (IV.6).

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

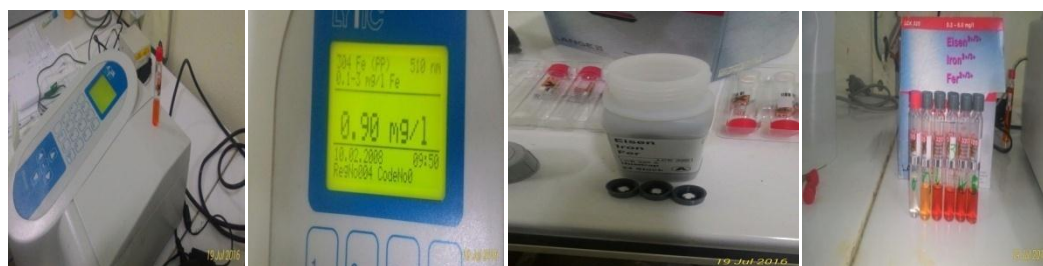


Photo 3 : Résultat et utilisation des produits Hach Lange

IV.B.3. Présentation des voltammogramme SQW des tests réels :

IV.B.3. 1. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 1)

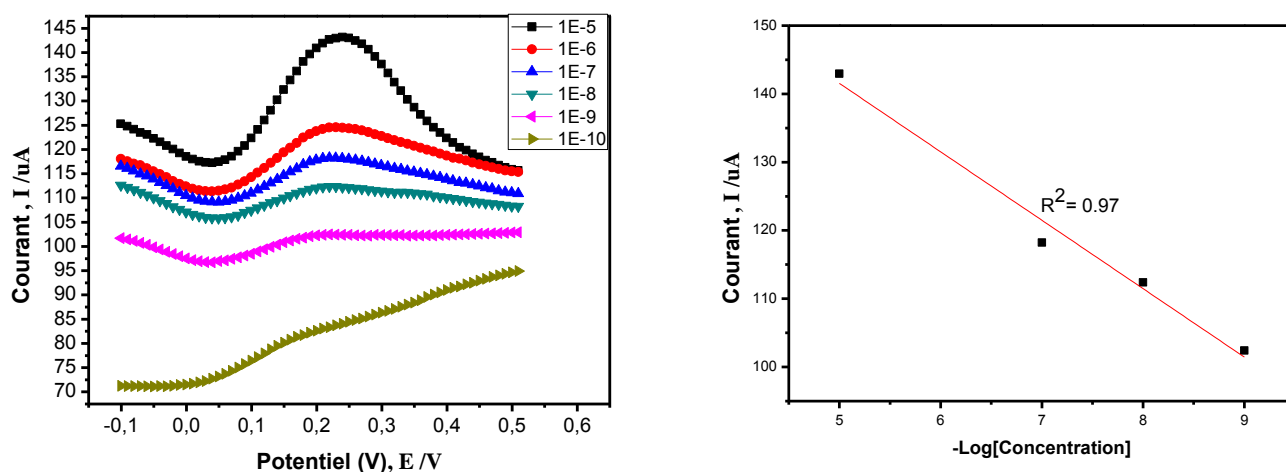


Figure (IV.31) : Voltammogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la première échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

La courbe d'étalonnage pour les concentrations de Fer dans l'échantillon 1 est linéaire dans la gamme de concentration 1.0×10^{-9} à 1.0×10^{-5} et la limite de détection (LOD) est de 1.0×10^{-9} avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.97$.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.B.3. 2. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 2)

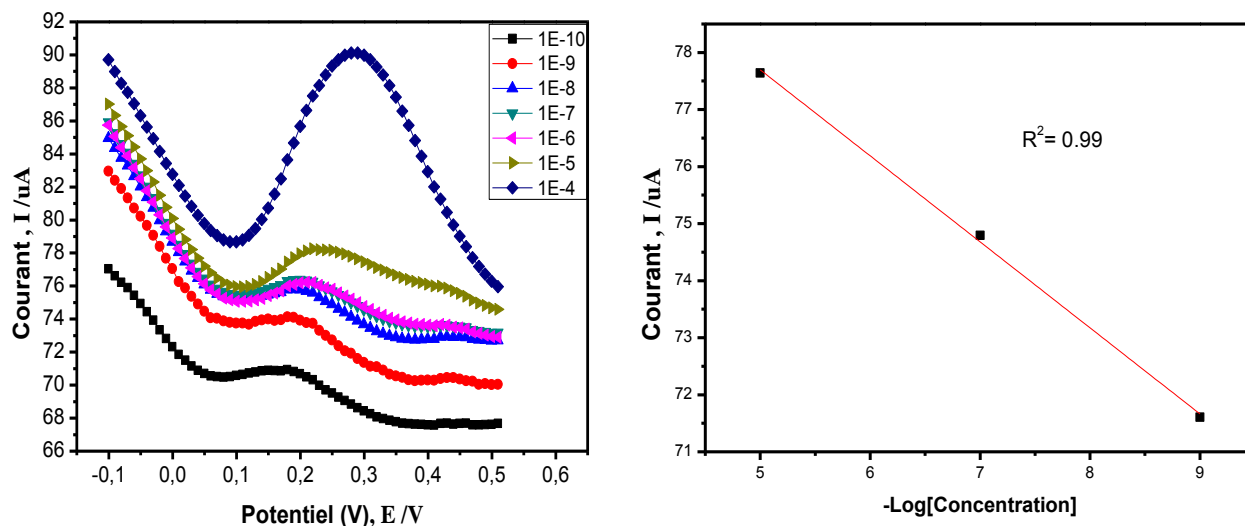


Figure (IV.32) : Voltammogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la deuxième échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

La courbe d'étalonnage pour les concentrations de Fer dans l'échantillon 2 est linéaire dans la gamme de concentration 1.0×10^{-9} à 1.0×10^{-5} et la limite de détection (LOD) est de 1.0×10^{-9} avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.99$.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.B.3. 3. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 3)

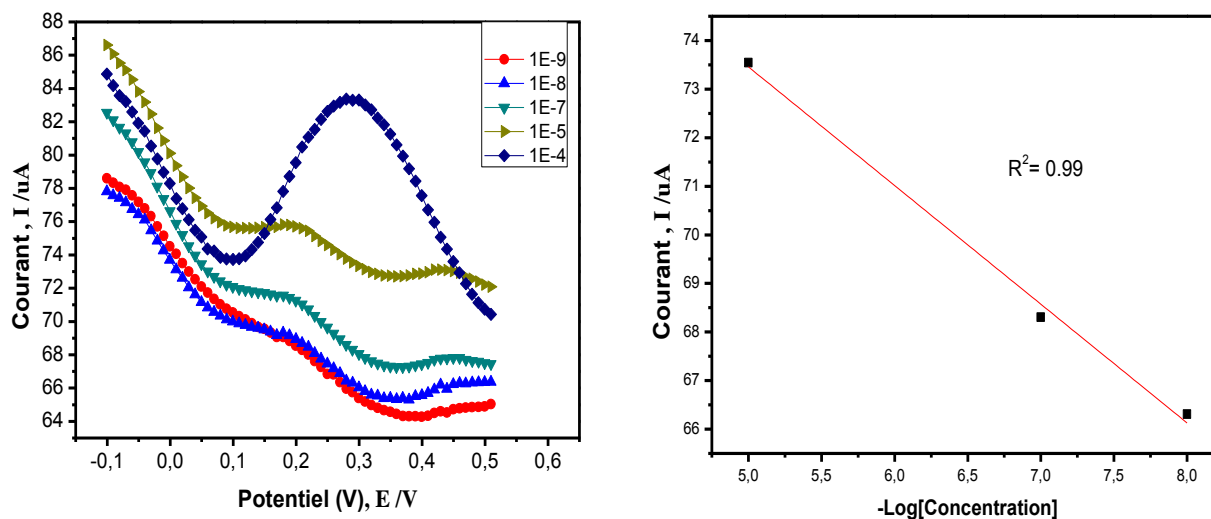


Figure (IV.33) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la troisième échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

La courbe d'étalonnage pour les concentrations de Fer dans l'échantillon 3 est linéaire dans la gamme de concentration 1.0×10^{-8} à 1.0×10^{-4} et la limite de détection (LOD) est de 1.0×10^{-8} avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.99$.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.B.2. 4. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 4)

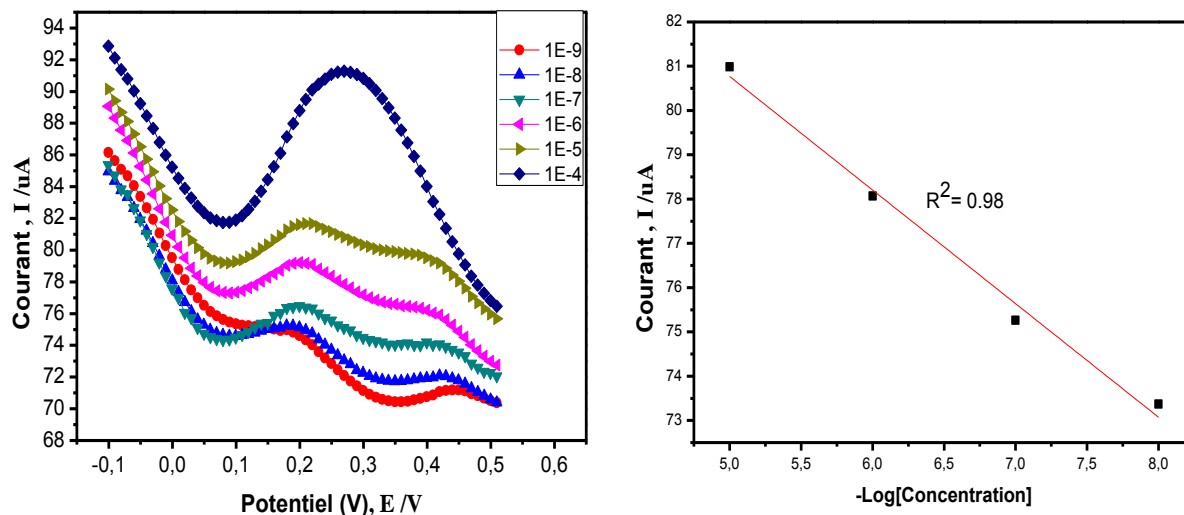


Figure (IV.34) : Voltammogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la quatrième échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO_3 ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

La courbe d'étalonnage pour les concentrations de Fer dans l'échantillon 4 est linéaire dans la gamme de concentration 1.0×10^{-8} à 1.0×10^{-4} et la limite de détection (LOD) est de 1.0×10^{-8} avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.98$.

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

IV.B.3. 5. Détection de fer dans un échantillon réel (échantillon 5)

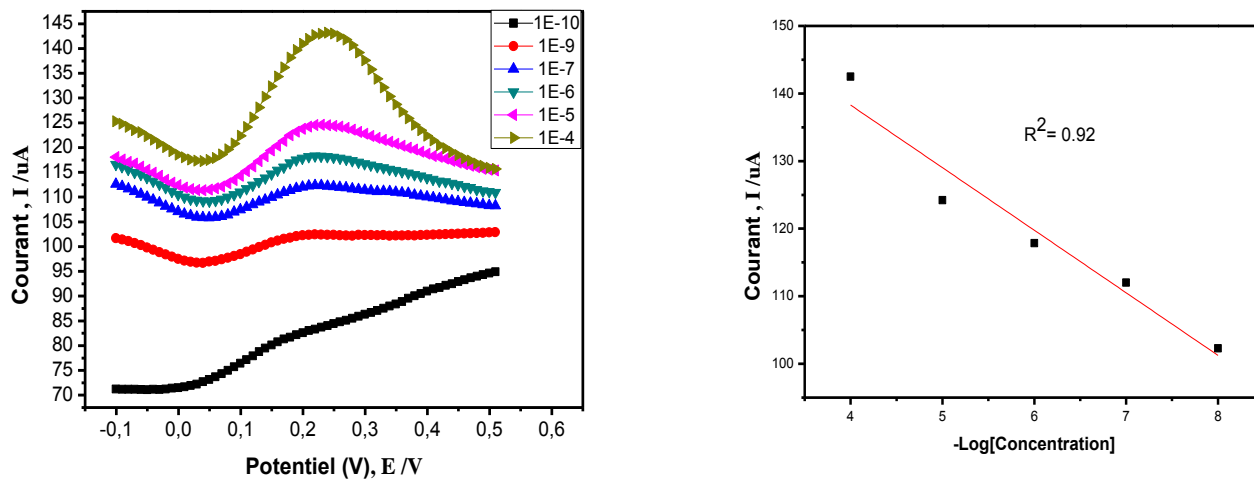


Figure (IV.34) : Voltamogramme à signaux carrés obtenus après injection de différentes concentrations de fer dans la cinquième échantillonne réels. Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations de fer en milieu 0.1M NaNO₃ ajuster avec 0.1 M HCl (pH: 2).

La courbe d'étalonnage pour les concentrations de Fer dans l'échantillon 1 est linéaire dans la gamme de concentration 1.0×10^{-8} à 1.0×10^{-4} et la limite de détection (LOD) est de 1.0×10^{-8} avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.97$.

IV.B.4. Calcul du taux de recouvrement

Le taux de recouvrement ou le pourcentage de récupération permet d'identifier, pour un échantillon donné ou un type de matrice donné et à un niveau de concentration donnée, la présence d'interférences potentielles lors du processus d'analyse. Ce rapport tient compte de la transformation chimique qui s'est produite, s'il y a lieu. Ce taux est donc exprimé comme suit [8] :

$$\text{Taux de recouvrement (\%)} = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$$

avec

Les eaux de l'usine, ils ont été analysés par la méthode SWV. Un taux de recouvrement important a été obtenu ou moins : 93 %, 101 %, 102 %, 106 %, et 103 %, respectivement.

**ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU
FER DANS LES MATRICES REELLES.**

Après plusieurs optimisations, les résultats comparatifs obtenus en détection électrochimique sur le capteur et les résultats spectrophotométrique sont rassemblés dans le Tableau (IV.6).

Tableau (IV.6) : Application analytique du capteur de fer (III) dans l'eau industrielle

	Échantillon -1- Entrée des ballons IGF/DGP avant la coagulation /Floculation	Échantillon -2- Sortie des ballons IGF/DGP après la coagulation /Floculation	Échantillon -3- Entrée du ballon triphasique (eau/huile/gaz)	Échantillon -4- Sortie du ballon triphasique (eau/huile/gaz)	Échantillon -5- bassin de décantation
Fe(III) trouvé par le Spectrophotometer(M)	0.93 x 10 ⁻⁵	1.01 x 10 ⁻⁵	1.02 x 10 ⁻⁴	1.06 x 10 ⁻⁴	1.03 x 10 ⁻⁴
Fe(III) trouvé par l'électrode(M)	1.0 x 10 ⁻⁵	1.0 x 10 ⁻⁵	1.0 x 10 ⁻⁴	1.0 x 10 ⁻⁴	1.0 x 10 ⁻⁴
(R²) a été trouvé	0.97	0.99	0.99	0.98	0.97
LOD (M)	1.0 x 10 ⁻⁹	1.0 x 10 ⁻⁹	1.0 x 10 ⁻⁸	1.0 x 10 ⁻⁸	1.0 x 10 ⁻⁸
Gamme lineaire(M)	1.0 x 10 ⁻⁹ à 1.0 x 10 ⁻⁵	1.0 x 10 ⁻⁹ à 1.0 x 10 ⁻⁵	1.0 x 10 ⁻⁸ à 1.0 x 10 ⁻⁴	1.0 x 10 ⁻⁸ à 1.0 x 10 ⁻⁴	1.0 x 10 ⁻⁸ à 1.0 x 10 ⁻⁴
Recovery (%) ± 1	93	101	102	106	103

D'après le tableau IV.6, le test électrochimique est validé et le capteur développé a été appliqué à l'analyse de Fe (III) dans des échantillons d'eau réelle. Les résultats électrochimiques obtenus ont été corrélés à ceux obtenus par la méthode spectrophotométrique. Les méthodes spectrophotométriques pour l'analyse de l'eau sont testées pour la détermination du Fe (III) dans l'échantillon réel, cinq eaux d'échantillonnage ont été testées par le capteur dans l'eau du Complexe Industriel NailiAbdelhamid, champ pétrolière (ZCINA) d'une société SONATRACH, au nord de La ville de Hassi Messaoud en Algérie, c'est l'un des plus grands champs pétroliers du Sahara algérien. Les solutions ont été décantées, filtrées et centrifugées à la vitesse de 9000 tr / min. Ensuite, les solutions centrifugées ont été diluées à 25 ml avec de

ELABORATION D'ELECTRODE SELECTIVE POUR LA DETECTION DU FER DANS LES MATRICES REELLES.

l'eau distillée dans un ballon calibré. La détermination du fer est effectuée avec un spectrophotomètre à une longueur d'onde fixe de 510 nm.

Les résultats de Fe (III) trouvés par la méthode spectrophotométrique (instrument de Hach Lange) sont donnés dans le tableau IV.6. Les mesures électrochimiques ont été obtenues en utilisant le capteur basé sur la membrane éther-couronne PVC / PEG / TBATPB / benzo-18-crown-6. Pour la détection du fer dans des échantillons d'eaux réelles. Tous les échantillons ont été préparés dans du NaNO₃ 0,1 M et du HCl 0,1 M. Comme on peut le voir dans le tableau IV.6, les quantités de fer mesurées par le capteur proposé et celles obtenues par la méthode spectrophotométrique sont en accord satisfaisant. Les vrais échantillons d'eau qui ont été obtenus en utilisant le nouveau capteur ont montré que le capteur a été appliqué avec succès à la détermination directe de la teneur en fer. En outre, une bonne récupération de la quantité de fer (III) dans les échantillons d'eau réelle a également été obtenue en utilisant le nouveau capteur.

IV.B.5. Conclusion

Les résultats expérimentaux ont montré la stratégie élaborée pour le développement de notre capteur. Cette étude nous a permis de comprendre les différents mécanismes qui déroulent à l'interface membrane/électrolyte, les principes de fonctionnement des capteurs utilisés dans notre travail et nous avons montré les conditions dans lesquelles nous devons nous mettre afin d'obtenir des signaux exploitables. Les résultats obtenus sont encourageants car on a réussi d'élaborer des capteurs très sensibles et stables avec une bonne gamme de linéarité.

Références bibliographiques

- [1] Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Salimibeni, A.R., Noshadi, S., Joybar, S. "Preparation of a New Chromium (III) Selective Electrode Based on 1-[(2-Hydroxy Ethyl) Amino]-4-Methyl-9h-Thioxanthen-9-One as a Neutral Carrier", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 178 No. 1-3 (2010) 157-111.
- [2] Huser, M., Peter, M. G., Werner, E. M., Wilhelm, S., Ernö, L., Judit, J., Klára, T., Ernö, P. "Membrane technology and dynamic response of ion-selective liquid-membrane electrodes", *Analytical Chemistry*, Vol. 63 No.14 (1991) pp. 1380-1386.
- [3] Mohammad, H., Nasrin, S., Lotfali, S., Jafar, E. N.D., "Preparation of a new electrochemical sensor based on iron (III) complexes modified carbon paste electrode for simultaneous determination of mefenamic acid and indomethacin", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 92 (2012) pp. 91- 97.
- [4] Cleiton, D.S.M., Dos, S.M., Devaney, R.C., Marcelo, F.O. and Nelson, R.S. "Voltammetric Determination of Total Iron in Fuel Ethanol Using a 1, 10Fenantroline/Nafion Carbon Paste-Modified Electrode", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol .3No 3, (2008) pp. 338-345.
- [5] Ines, R. W.Z. O, Ademir, N., Iolanda, C. V. "Development of a new biomimetic sensor based on aFeIII,FeII complex for the determination of phenolic compounds", *Sensors and Actuators B*, Vol. 129 No. 1(2008) pp. 424-430.
- [6] Diao,X.,Katsuhiko, S., "Determination of Iron Monosulfide and Iron Disulfide in Suspensions by an Electrochemical Method Using a Platinum-Silver Twin-Electrode", *Analytical Sciences*, Vol.26 No.6 (2010) pp. 681-686.
- [7] Hassan, A. Z., Mohammad,R. G., Farnoush, F., Masoud, S.N. "Heptadentate Schiff-base based PVC membrane sensor for Fe(III) ion determination in water samples", *Materials Science and Engineering*, Vol. 32 No. 3(2012)pp. 564-568.
- [8] Raed, A. A. "Preparation and Spectroscopic Characterization of Iron (III) Complexes of a Functionalized Crown Ether", *journal of thi-qar science*, Vol. 3 No .1 (2011) pp. 1991- 8690.
- [9] A. A. Muataz, "Removal of phenol from water different types of carbon a comparative analysis", *Journal of APCBEE Procedia*, 10 (2014) 136 – 141.
- [10] N. V. Pradeep, S. Anupama, J. M. Arun Kumar, K. G. Vidyashree, P. Lakshmi, K. Ankitha, J. Pooja, "Treatment of sugar industry wastewater in anaerobic down flow stationary fixed film (DSFF) reactor", *Journal of Sugar Tech*, 16 pp 09 – 14 (2014).
- [11] W. S. Gibbons: "Effects of plasticizers on the mechanical properties of poly(vinyl chloride) membranes for electrodes and biosensors", *Polymer*, 38 pp 2633-2642 (1997).
- [12] C. Mihali and N. Vaum: "Use of plasticizers for Electrochemical Sensors", *Recent Advances in Plasticizers*, (2012).
- [13] B. Comeau: "Plasticizers alternatives for use in polymer membrane ion selective electrodes", these, (2008).
- [14] Amani CHROUDA, Élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes modifiées pour application biocapteurs, pp156-157 (2015).
- [15] A.P.Soldatkin,A.V.El'skaya,A.A.Shul'ga,A.S.Jdanova,S.V.Dzyadevich,N.JaFfre zic-Renault, C.Martelet,P.Clechet; Glucose sensitive conductometric biosensor with additional Nafion membrane: reduction of influence of buffer capacity on the sensor response and extension of its dynamic range; *AnalyticaChimica Acta* 288 pp 197-203 (1994).
- [16] Martin O. et Avérous L., Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* 42(14):6209–6219, (2001).

Références bibliographiques

- [17] Jacobsen S., Fritz HG., Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polym Eng Sci* 39(7):1303–1310, (1999).
- [18] Ljungberg N., Andersson T., Wesslen B., Film extrusion and film weldability of poly (lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate. *J Appl Polym Sci* 88 (14):3239– 3247, (2003).
- [19] Nugraha Edhi Suyatma, développement de films biodegradables à base chitosane, thèse de doctorat, (2006).
- [20] Sorbal, P.J.A., Menegalli, F.C., Hubinger, M.D. and Roques, M.A. “Mechanical water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible film”, *Journal of Food Hydrocolloids*, Vol. 15, pp. 423-432 (2001).
- [21] Baldwin, E.A. and Robert, B.A, “Use of proteins in edible coatings for whole and minimally processed fruits and vegetables, protein-based films and coatings”, *AristipposGennadios*, CRC Press, LLC, Boca Raton, FL (2002).
- [22] Ciampolini, M. and Nardi, N. “Syntheses and properties of lanthanoidperchlorate complexes with the crown ether 2,3:17,18-dibenzo-1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-decaoxacyclotriaconta-2, 17-diene”, *InorganicaChimicaActa*, Vol. 32, pp. 9 11(1979).
- [23] Mizatt, R., Eatouh, D.J. and Christenesen, J.J “Structure and bonding”, Vol. 16, p. 162. (1974).

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Dans l'optique d'améliorer les performances électrochimiques des capteurs (sensibilité, sélectivité, limite de détection et durée de vie) et de s'affranchir des problèmes liés à la nature des membranes en PVC, les membranes sensibles sont utilisées en tant qu'élément permettant la reconnaissance chimique spécifique à un ion ciblé. Elles sont basées sur une matrice en polymère, qui joue le rôle de support et, d'un plastifiant, qui est un solvant organique servant à assurer une certaine mobilité aux espèces contenues dans celle-ci. Cette reconnaissance chimique d'un ion présent dans l'analyte, repose sur un mécanisme de complexation entre un récepteur et un ion. Cette fonction est assurée par les ionophores qui ont la particularité d'être sélectifs vis-à-vis d'une espèce ionique précise. Ces ionophores sont mobiles, chargés ou neutres, lipophiles, organiques ou inorganiques. Ils interagissent avec l'ion ciblé, par des interactions électrostatiques, des forces de Van Der Waals, ou des liaisons hydrogènes. Ce phénomène de « complexation », permet de faciliter le transport de l'ion à travers la membrane hydrophobe. Ces membranes sont composées de substances organiques chargées électriquement, appelées additifs ioniques lipophiles. Ces composés chargés ont plusieurs rôles : diminuer la résistance électrique de la membrane, fournir des sites chargés et des contre-ions labiles, ce qui influence la sélectivité et permet de maintenir l'électro-neutralité à travers la membrane, nécessité en vue d'obtenir une réponse quasi-nernstienne.

La modification de surfaces constitue un domaine de recherche important en termes de publications et d'activités industrielles. Dans ce chapitre nous avons présenté 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 sur leur structure générale, leur principe de fonctionnement ainsi que sur les paramètres caractéristiques de chacun d'entre eux.

La seconde partie de ce manuscrit, est consacrée à donner un aperçu général sur les substances cibles. Ainsi qu'à présenter les principales ionophores abordés au cours de cette étude.

Conclusion générale

Dans ce chapitre nous avons détaillé les différents montages électrochimiques utilisés au cours de nos travaux, en précisant l'électrode de platine, avec la technique de nettoyage de cette électrode. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux différentes techniques de détection et de caractérisations utilisées tout au long de nos études, parmi elles la voltamétrie cyclique qui est une technique de caractérisation, elle nous renseigne sur les transferts électroniques à la surface de nos électrodes de travail, la voltampérométrie à ondes carrées cela nous a permis d'obtenir une détection plus sensible et plus rapide et une réponse linéaire .

L'objectif général de ce travail était la conception et le développement de nouveaux capteurs chimiques pour la détection des polluants dans les eaux tels que les métaux lourds dans l'environnement. Nous avons dans une première partie optimisé les paramètres électrochimiques pour une meilleure détection, et obtenu un protocole de nettoyage propre à l'électrode de platine. Ainsi nous avons pu montrer au cours de ce travail que l'influence des différents plastifiants pour la détection des ions de FER. L'usage de plastifiant, nécessaire à la formulation de membranes PVC afin d'abaisser la température de transition vitreuse du polymère, confère à la matrice des propriétés physicochimiques qui garantissent des performances de détection. Les principaux plastifiants utilisés sont : (2-Nitrophenyl octyl éther (NPOE), Di-n-octylphthalate, Bis (2-ethylhexyl) sebacate, Polyéthylène glycol (PEG)).

Simultanément, nous avons optimisé la formulation de ces prochaines membranes par des ionophores plus performants dans le but d'améliorer la sensibilité. La membrane que nous avons choisi d'utiliser trois Zéolites : Faujasite, Chabasite, ZSM5.

Après avoir optimisé les protocoles de mise en œuvre des capteurs ampérométriques destinés à la détection des ions de FER vis-à-vis d'autres ions tels que : Ni (II), Al (III), Zn (II), Cd (II), Gd (II) et Cu (II), les différentes mesures de la voltampérométrie à signaux carrés (SWV : Square Wave Voltammetry) ont montré que ces ions présentaient une faible sensibilité par rapport aux ions de FER.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à étudier le développement et l'élaboration de capteur électrochimique appliqué à la détection du FER dans les eaux réelles. Nous avons testé et analysé 05 échantillons réels, les échantillons de l'eau réelle ont été prélevés de la station de compression et de réinjection de gaz de la Nouvelle zone nord du complexe industriel Naili Abdelhalim (ZCINA), centre

Conclusion générale

industriel situé au nord de Hassi Messaoud (Ouargla), la concentration de FER sera mesurée à l'aide d'un test de Hach-Lange.

Les résultats trouvés montrent que parmi toutes les matrices de détection testées, la membrane basé sur PVC / PEG / TBATPB / éther-couronnes (EC) expose les meilleures performances électrochimiques en termes de sensibilité et la stabilité. Une bonne sensibilité de 58.58 m A/mol pour le capteur élaboré avec une limite de détection de 10^{-10} et un coefficient de corrélation plus de 0,99 sont obtenus dans une large gamme de concentration avec une bonne reproductibilité.

En utilisant la voltampérométrie à ondes carrées cela nous a permis d'obtenir une détection plus sensible et plus rapide et une réponse linéaire dans le domaine de 10^{-9} à 10^{-4} mol.L⁻¹. En effet; les cations métalliques sont; en quelque sorte;-piégées- dans l'espace central libre formé par la chaîne fermée des atomes d'oxygène. Ils y sont maintenus par le jeu des interactions nucléophiles avec les doublets non partagés de ces derniers. C'est le cas du l'éther couronnes (crown -18-6) avec l'ion de FER

IL a été montré clairement qu'il est possible de réaliser une complexation de cations métalliques par ce type de ligand sous contrôle électrochimique il existe une corrélation entre la taille de la cavité du macrocycle et celle du cation piégée

Ces résultats pourraient nous aider à choisir le meilleur plastifiant (PEG) avec une concentration appropriée dans l'eau réelle.

En conséquence, la validité de la méthode électrochimique utilisée et l'applicabilité du capteur d'ions ont été testée avec succès par la détermination des ions de fer (III) dans plusieurs eaux réelles des échantillons du ZCINA, situé au nord de Hassi Messaoud, au sud de l'Algérie. La préparation de l'électrode est simple, pas cher. Les quantités de fer mesurées par le capteur proposé et celles obtenues par la méthode spectrophotométrique sont en accord satisfaisant. Les vrais échantillons d'eau qui ont été obtenus en utilisant le nouveau capteur ont montré que le capteur a été appliqué avec succès à la détermination directe de la teneur en fer. En outre, une bonne récupération de la quantité de fer (III) dans les échantillons d'eau réelle a également été obtenue en utilisant le nouveau capteur.

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