

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des procédés

Filière: Génie des Procèdes

Spécialité: Génie des matériaux

Mémoire de projet de Fin d'étude

2^{eme} Année Master

Présentée par

DJEDADOUA Fatima

FETISSI Amira

Intitulée

**Élaboration et caractérisation de capteur non-
enzymatique pour la détection d'éthanol**

Sous la direction de:

Dr. CHELAGHMIA Mohamed Lyamine

Année Universitaire: 2018/2019



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail et ma
profonde gratitude*

à mes parents

*mom frère oussama et ma sœur
imene*

et toutes mes amies

*Que j'ai eu la chance d'avoir à mes
cotés, qui m'ont soutenu tout au
long de ces années de Travail,
Et à tout personne qui me reconnue.*

Amira
Amira



Dédicace

*Je dédie cette travail A mon très
cher père qui est la source de ma
réussite*

*A ma très chère mère source
d'amour et de courage
que Dieu me les gardes*

*A mon frère Amar A mes très
chères sœurs, Ouafia et Chahrazed,
Et mon grand père que Dieu le
garde*

Et à tout personne qui me reconnue.

Fatima
Fatima

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Analyses

Industrielles et Génie des Matériaux de l'Université de

Quelma, sous la direction de Monsieur le docteur

CHELAGHMA Mohamed Lyamine. Avant tout propos, je

tiens à lui exprimer mes remerciements les plus chaleureux, pour

sa droiture, sa disponibilité, son aide, son soutien, ses précieux

conseils et surtout pour sa patience.

Ainsi que nous désirons aussi remercier les professeurs de

l'université de Quelma, qui ont fourni les outils nécessaires à la

réussite de nos études universitaires.

Nous voudrions exprimer notre reconnaissance envers les amis et

collègues qui ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout

au long de notre démarche.

Table des matières

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Table des matières..... | i |
| Liste des figures..... | iv |
| Liste des tableaux..... | Vi |
| Liste des abréviations | vii |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |

CHAPITRE I

Généralités sur les capteurs

| | |
|---|----|
| I. Généralités sur les capteurs..... | 3 |
| I.1 Définition d'un capteur..... | 3 |
| I.2 Différents types d'un capteur..... | 3 |
| I.2.1 Capteurs actifs | 3 |
| I.2.2 Capteurs passifs | 4 |
| I.3 Caractéristiques métrologiques..... | 5 |
| I.3.1 Les erreurs..... | 5 |
| I.3.2 Etalonnage..... | 5 |
| I.3.3 Limites d'utilisation..... | 6 |
| I.3.4 Sensibilité..... | 6 |
| I.3.5 Rapidité - Temps de réponse..... | 6 |
| I.3.6 Finesse..... | 6 |
| II. Les biocapteurs..... | 6 |
| II.1 Historique..... | 6 |
| II.2 Définition et fonctionnement général du biocapteur..... | 7 |
| II.3 Classifications de biocapteurs..... | 8 |
| II.3.1 Classement par type de reconnaissance moléculaire (biorécepteur)..... | 8 |
| II.3.2 Classement par type de transducteur associé..... | 9 |
| II.4 Les paramètres métrologiques d'un biocapteur..... | 13 |
| II.5 Application et perspectives des biocapteurs | 14 |

CHAPITRE II

Techniques de dosage de l'éthanol

| | |
|--------------------------------------|----|
| II.1. Généralité sur l'éthanol | 18 |
|--------------------------------------|----|

| | | |
|------------|---|----|
| II.1.1 | Présentation de la molécule d'éthanol..... | 18 |
| II.1.2 | Ses principales propriétés physicochimiques:..... | 18 |
| II.1.2.1 | Propriétés physiques..... | 18 |
| II.1.2.2 | Propriétés chimiques..... | 19 |
| II.1.2.3 | Domaines d'utilisation d'éthanol | 19 |
| II.1.3 | Effets de l'éthanol sur la santé..... | 21 |
| II.2. | Techniques de dosage d'éthanol | 22 |
| II.2.1 | Dosage par chromatographie..... | 22 |
| II.2.1.1 | Définition de la chromatographie..... | 22 |
| II.2.1.2 | Les différentes méthodes chromatographiques..... | 22 |
| II.2.1.3 | Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)..... | 23 |
| II.2.1.4 | Chromatographie en phase gazeuse CPG..... | 23 |
| II.2.2 | Dosages par spectroscopie | 24 |
| II.2.2.1 | Spectrophotométrie UV-Visible..... | 24 |
| II.2.2.2 | Spectre infra rouge..... | 26 |
| II.2.3 | Réfractomètre..... | 28 |
| II.2.4 | Dosage d'éthanol par méthode chimique | 28 |
| II.2.5 | Méthodes électrochimiques | 29 |
| II.2.5.1 | Biocapteurs enzymatiques pour la détection des alcools | 29 |
| II.2.5.2 | Capteurs non enzymatiques..... | 30 |
| II.2.5.2.1 | Propriétés physico-chimiques et électrochimiques du nickel..... | 31 |

CHAPITRE III

Matériels et techniques expérimentale

| | | |
|-----------|---|----|
| III.1 | Matériel et protocole expérimental..... | 35 |
| III.1.1 | Produits chimiques..... | 35 |
| III.1.2 | Montage expérimental..... | 35 |
| III.1.2.1 | Potentiostat..... | 35 |
| III.1.2.2 | Electrode de travail | 36 |
| III.1.2.3 | Electrode de référence..... | 36 |
| III.1.2.4 | Contre électrode..... | 37 |
| III.1.2.5 | Cellule électrochimique..... | 38 |
| III.1.2.6 | Connexion électrique (cablage)..... | 39 |
| III.2 | Techniques expérimentales..... | 40 |
| III.2.1 | Electrodéposition..... | 40 |

| | |
|---|-----------|
| III.2.2 Techniques de caractérisations..... | 42 |
| III.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)..... | 42 |
| III.2.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)..... | 42 |
| III.2.2.3 Voltamétrie cyclique..... | 43 |
| III.2.2.4 Ampérométrie..... | 44 |
| CHAPITRE IV | |
| Résultats et discussions | |
| IV.1 Caractérisation structurale et morphologique des électrodes PGE avant et après le dépôt..... | 47 |
| IV.2 Étude électrochimique..... | 48 |
| IV.2.1 Activation électrochimique | 48 |
| IV.2.2 Propriétés électrochimique du capteur dans un milieu alcalin | 50 |
| IV.2.2.1 Influence de la vitesse de balayage..... | 50 |
| IV.3 Étude de l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol..... | 51 |
| IV.3.1 Étude de l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol par voltamètre cyclique..... | 51 |
| IV.3.2 Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol..... | 52 |
| IV.3.3 Effet de la concentration de l'éthanol..... | 54 |
| IV.4 Détection ampérométrique de l'éthanol..... | 55 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 61 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 Principe d'un capteur..... | 3 |
| Figure I.2 Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur..... | 7 |
| Figure I.3 Classification des biocapteurs..... | 8 |
| Figure I.4 Principe de la transduction par ampérométrie..... | 9 |
| Figure I.5 Schéma du principe de la potentiométrie..... | 10 |
| Figure I.6 Schéma de structure d'électrodes interdigitées..... | 11 |
| Figure I.8 Diagramme de Nyquist..... | 12 |
| Figure I. 9 Principe de la transduction par conductimétrie..... | 13 |
| Figure II.1 Molécule d'alcool éthylique..... | 18 |
| Figure II.2 Représenter les différents domaines d'utilisations du bioéthanol..... | 20 |
| Figure II.3 Schémas de production de biocarburant..... | 20 |
| Figure II.4 Principe de fonctionnement d'une chaîne HPLC..... | 23 |
| Figure II.5 Schéma d'un chromatographe..... | 24 |
| Figure II.6 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau..... | 25 |
| Figure II.7 Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge | 27 |
| Figure II.8 principe du réfractomètre..... | 28 |
| Photo III.1 AMETEK, USA utilisé dans ce travaille..... | 36 |
| Photo III.2 Électrodes de travail : a) électrode en mine de graphie (PGE) ; b) électrode Ni/PGE..... | 36 |
| Photo III.3 Électrode au calomel saturé..... | 37 |
| Photo III.4 Électrode auxiliaire..... | 38 |
| Photo III.5 Cellule électrochimique utilisé..... | 38 |
| Photo III.6 Fils de connexion électrique..... | 40 |
| Photo III.7 Dispositif expérimental..... | 40 |
| Figure III.8 Étapes élémentaires lors de la croissance électrochimique..... | 41 |
| Figure III. 9 Représentation de l'interaction rayonnement-matière. (a) Interaction entre faisceau d'électrons incidents et l'échantillon; (b) Poire de diffusion illustrant le degré de pénétration du faisceau incident dans l'échantillon..... | 42 |
| Figure III. 10 Schéma descriptif AFM..... | 43 |
| Figure III.11 Exemple d'une courbe de voltampérométrie cyclique d'une espèce redox diffusant en solution, comportant les paramètres que l'on peut mesurer sur cette courbe, Epa et Epc, ipa et ipc..... | 44 |

| | |
|---|----|
| Figure III.12 Variation du potentiel au cours du temps lors d'une mesure de chronoampérométrie..... | 45 |
| Figure IV.1 Images FE-SEM de PGE non modifiée (A), PGE modifiée au Ni (B), image AFM en trois dimensions de PGE non modifiée (C) et de PGE modifiée au Ni(D)..... | 47 |
| Figure IV.2 Spectre EDX de la PGE modifiée par Ni avant activation électrochimique..... | 48 |
| Figure IV.3 Voltampérogramme relatifs à l'électrooxydation de Ni(OH) ₂ /PGE dans 0.1 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s..... | 49 |
| Figure IV.4 Voltampérogrammes relatifs à electro-activation électrochimique obtenus Ni/PGE..... | 49 |
| Figure IV.5 Voltampérogrammes obtenus sur électrode de Ni(OH) ₂ /PGE dans 0.1 M NaOH, à plusieurs vitesses de balayage..... | 50 |
| Figure VI.6 Dépendance des pics de nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur Ni(OH) ₂ /PGE..... | 51 |
| Figure IV.7 Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de Ni(OH) ₂ /PGE dans 0.1 M NaOH en absence (noir) et en présence et de 1,0 M d'éthanol (rouge), vitesse de balayage 50 mV/s..... | 52 |
| Figure IV.8 Voltampérogrammes de l'électrooxydation du glucose obtenus sur Ni(OH) ₂ /PGE en fonction de la vitesse de balayage..... | 53 |
| Figures IV.9 Dépendance du pic anodique de l'électroxydation de l'éthanol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur Ni(OH) ₂ /PGE..... | 54 |
| Figures IV.10 Voltampérogrammes obtenus dans 0.1 m NaOH sur Ni(OH) ₂ /PGE à différente concentrations d'éthanol, vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹ | 54 |
| Figures IV.11 Dépendance du pic anodique de l'électroxydation de l'éthanol en fonction de la concentration de l'éthaol obtenu sur Ni(OH) ₂ /PGE..... | 55 |
| Figures IV.12 courbes de réponse ampérométrique (a) et le courbe d'étalonnage typique (b) de Ni(OH) ₂ /PGE | 65 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 Exemples de capteurs actifs..... | 4 |
| Tableau 1.2 Exemples de capteurs passifs..... | 5 |
| Tableau II.1 les caractéristiques physiques de l'éthanol..... | 19 |
| Tableau II.2 Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel..... | 31 |
| Tableau III.1 liste des produits utilisés dans la partie expérimentale..... | 35 |
| Tableau IV.1 Comparaison des performances analytiques des mousses de nickel avec différentes références bibliographique distinguées à la détection de l'éthanol..... | 57 |

Liste des abréviations

PGE : Electrode en mine de graphite

Ni(OH)₂/PGE : Electrode en mine de graphite modifiée avec Ni

CPG : La chromatographie en phase gazeuse

CCM : La chromatographie sur couche mince

CPL : La chromatographie en phase liquide

HPLC : La chromatographie liquide à haute performance

CPS : La chromatographie en phase supercritique

ADH : l'alcool déshydrogénase

AOX : l'alcool oxydase

MDH : Méthanol déshydrogénase

ESC : Electrode au calomel saturé

WE : Electrode de travail

CE : Contre électrode

SE : Détecteur électrode

RE : Electrode de référence

PVD : Physical vapor deposition

CVD : Chemical vapor deposition

MEB : Microscopie électronique à balayage

AFM : Microscopie à force atomique

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

La détermination de la teneur en alcool est importante pour l'industrie des boissons, ainsi que pour la criminalistique et les laboratoires cliniques.

Cependant, les méthodes conventionnelles de mesure telles que la chromatographie, la spectrométrie d'émission atomique, la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS), les méthodes colorimétriques etc., sont des techniques lourdes à mettre en œuvre, nécessitent un prétraitement de l'échantillon, des équipements coûteux et des produits chimiques de haute pureté. De plus, la plupart de ces méthodes ne peuvent être utilisées que dans un laboratoire d'analyse.

Ainsi, il est important de développer des méthodes qui répondent à la croissance de la demande et permettent une analyse performante sur site

L'avènement récent et attendu des nouvelles technologies des capteurs d'éthanol ampérométriques propose des solutions d'analyse rapides, sensibles, simples de mise en œuvre et facilement adaptables à la miniaturisation et au portable.

Ces capteurs sont généralement préparés en immobilisant l'alcool déshydrogénase ou l'oxydase sur la surface des électrodes. Toutefois, ces enzymes souffrent d'un problème de stabilité, ce qui rend leur utilisation délicate.

L'oxydation électrochimique non-enzymatique du glucose suscite de l'intérêt par rapport à la détection enzymatique afin d'améliorer la stabilité et la sensibilité des électrodes.

Ainsi, plusieurs types de biocapteurs non enzymatiques de l'éthanol incluant une variété de matériaux métalliques nobles (Pt, Pd et Au) et leurs alliages ont été proposés et développés. Cependant le coût élevé de ces métaux nobles limite leurs applications commerciales.

Ces dernières années le développement de ce type de capteurs avec des métaux de transition à faible coût (Co, NiO, ZnO, Ni(OH)₂, etc.) attirent de plus en plus l'attention

Le nickel est un type de matériau peu coûteux et hautement catalytique parmi ces médiateurs et constitue un candidat prometteur pour la détection d'éthanol sans enzyme. Sa performance électrocatalytique dépend de la formation de Ni(OH)₂ en tant qu'oxydant puissant de petites molécules organiques dans des conditions alcalines.

Parmi les différentes stratégies de synthèse utilisées pour préparer Ni(OH)₂ sur différents substrats, le dépôt électrochimique sur des substrats à base de carbone s'est avéré être un outil puissant pour la fabrication de ce type de capteurs.

Par rapport aux autres électrodes à base de carbone, les électrodes en mine de graphite (PGE) présentent les mêmes avantages, tels qu'une bonne rigidité mécanique, une large

fenêtre de potentiel, une inertie chimique et une facilité de modification et de miniaturisation. De plus, ce type des électrodes offrent un faible coût et peuvent être utilisées comme outil électrochimique jetable.

Le but de cette étude est de développer de nouvelles électrodes en mine de graphite modifié avec Ni(OH)₂/PGE pour les futures générations de capteurs électrochimiques non-enzymatiques pour la détection d'éthanol.

Le manuscrit est constitué, en plus de l'introduction et de la conclusion générale, de quatre principaux chapitres :

Le premier chapitre est un aperçu général sur les capteurs et les biocapteurs, plus particulièrement, leurs définitions ainsi que les paramètres qui les caractérisent.

Dans le deuxième chapitre nous rappellerons des généralités sur l'éthanol notamment la présentation de la molécule d'éthanol, ses principales propriétés physicochimiques, ses effets sur la santé ainsi que techniques de dosage utilisés pour mesurer le taux d'alcool.

Dans le troisième chapitre nous représentons le matériel et les techniques expérimentales utilisés.

Dans le quatrième chapitre nous montrons les résultats et discussions de notre recherche.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES
CAPTEURS

I. Généralités sur les capteurs

I.1 Définition d'un capteur

Un capteur est un dispositif qui sous l'effet d'une grandeur physique que l'on souhaite connaître et caractériser délivre une grandeur physique exploitable (signal électrique par exemple). On parle aussi de transducteur (Figure I.1), puisque la grandeur physique d'entrée est généralement transformée en une autre grandeur physique de sortie comme un signal électrique tel qu'un courant, une tension, une charge, une impédance, etc [1].

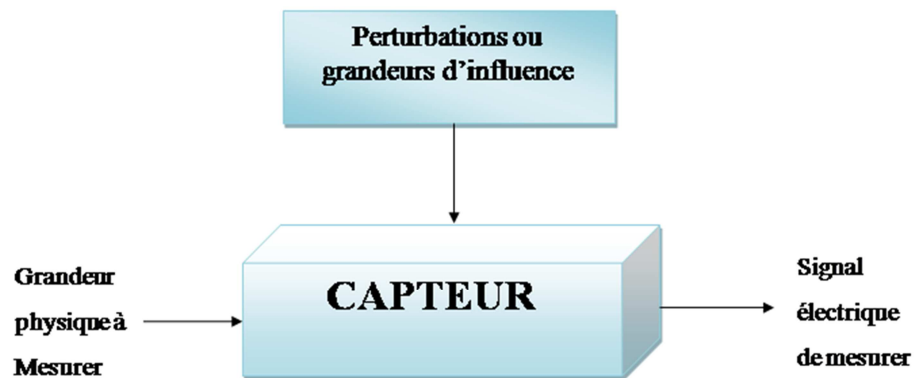


Figure I.1 Principe d'un capteur

I.2 Différents types d'un capteur

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

I.2.1 Capteurs actifs

Ce type de capteurs fonctionne en générateur, dont une partie de l'énergie physique prélevée sur la mesurande est transformée directement en énergie électrique qui constitue le signal de sortie (tension ou courant). Les Principes physiques mis en jeu sont présentés ci-dessous (tableau I.1). [2]

Tableau I.1 Exemples de capteurs actifs [2]

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

I.2.2 Capteurs passifs

Les capteurs passifs sont des dispositifs qui ne possèdent pas de source d'énergie embarquée et présentent l'avantage d'être facilement intégrables. Ce type de capteur est utilisé dans des applications spécifiques (surveillance environnementale, des instruments de suivis spatial et aéronautique, des applications liées à la santé) qui nécessitent des unités de mesure miniatures, passives, de grande précision et fiables. [3] Le tableau I.2 résume, en fonction du mesurande, les matériaux et les effets utilisés pour réaliser la mesure.

Tableau 1.2 Exemples de capteurs passifs [4]

| Mesurande | Effet utilisé (Grandeur de sortie) | Matériaux |
|-------------------------------|------------------------------------|--|
| Température | Résistivité | platine, Nickel, cuivre, semi- conducteurs |
| Très basse température | Constante diélectrique | Verre |
| Flux optique | Résistivité | Semi-conducteur |
| Déformation | Résistivité | Alliages de Nickel |
| Déformation | Perméabilité | Alliages ferromagnétiques |
| Position | Résistivité | Magnéto-résistances: Bismuth, antimoine d'indium |
| Humidité | Résistivité | Chlorure de lithium |

I.3 Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Les caractéristiques métrologiques d'un capteur constituent les liens effectifs entre le capteur et la grandeur qu'il mesure [2].

I.3.1 Les erreurs

Le capteur et toute la chaîne de traitement de la mesure introduisent des erreurs : bruit, décalage, référence, linéarité...

L'erreur globale de mesure ne peut être qu'estimée. Une conception rigoureuse de la chaîne de mesure permet de réduire les erreurs et donc l'incertitude sur le résultat. On parle de: fidélité, justesse, précision, incertitude, linéarité [5].

I.3.2 Etalonnage

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie. Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur [2].

I.3.3 Limites d'utilisation

Les contraintes mécaniques, thermiques ou électriques auxquelles un capteur est soumis entraînent, lorsque leurs niveaux dépassent des seuils définis, une modification des caractéristiques du capteur [5].

I.3.4 Sensibilité

Plus un capteur est sensible plus la mesure pourra être précise. C'est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures [5].

Elle détermine l'évolution de la grandeur de sortie en fonction de la grandeur d'entrée en un point donné. C'est la pente de la tangente à la courbe issue de la caractéristique du capteur.

Dans le cas d'un capteur linéaire, la sensibilité du capteur est constante:

$$\text{Sensibilité} = \frac{\Delta(\text{grandeur de sortie})}{\Delta(\text{mesurande})} \quad (1)$$

Il faut noter que la sensibilité d'un capteur peut être fonction du conditionneur auquel il est associé [6].

I.3.5 Rapidité-Temps de réponse

C'est la qualité d'un capteur à suivre les variations de la mesurande, on général est elle représentée par temps de réponse (à x%) à un échelon de la mesurande [7].

I.3.6 Finesse

C'est la qualité d'un capteur à ne pas venir modifier par sa présence la grandeur à mesurer. Cela permet d'évaluer l'influence du capteur sur mesure.

On la définit non seulement vis-à-vis du capteur mais aussi vis-à-vis de l'environnement d'utilisation du capteur. La finesse d'un capteur donnée ne peut donc être appréciée qu'en fonction de ses conditions effectives d'utilisation [7].

I.4 Les biocapteurs

I.4.1 Historique

Vers 1950, L.C. Clark a commencé le développement du premier capteur pour la mesure de la concentration d'oxygène dissout dans le sang. Sa collaboration avec C. Lyons en 1962, a permis la mise au point de ce biocapteur associant une membrane enzymatique renfermant le glucose oxydase

Et une électrode à oxygène en vue de l'adapter à la mesure de la concentration en glucose dans le sang.

Cinq années plus tard, *S.J. Updike et G.P. Hickson* ont élaboré une électrode enzymatique permettant de doser le glucose dans des solutions biologiques.

A la fin des années 60 (1969), *George Guilbault* a créé un dispositif pour doser l'urée dans le sang et l'urine.

Depuis ces premières ébauches, les biocapteurs ne cessent de susciter l'intérêt des chercheurs et deviennent de plus en plus employés dans des domaines très variés. Citons par exemple l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique ou pétrochimique, ou bien encore le domaine biomédical, l'environnement, l'agriculture [8].

I.4.2 Définition et fonctionnement général du biocapteur

Le biocapteur est un outil analytique permettant, grâce à l'alliance entre une entité biologique et un transducteur, de déceler un phénomène biologique ou physiologique, le convertir en une indication physique mesurable, quantifiable et simple à exploiter [9].

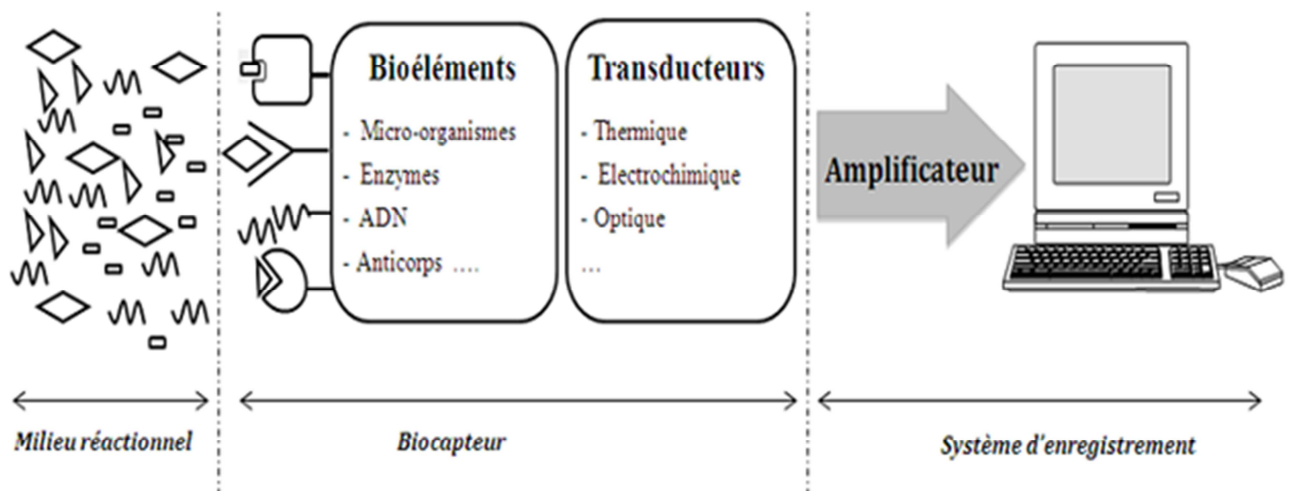


Figure I.2 Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur [9]

Comme l'illustre la figure I.2, le premier maillon essentiel du système est constitué du bioélément (ou biorécepteur) qui possède un pouvoir de reconnaissance spécifique vis-à-vis des espèces chimiques ou biologiques ciblées et qui peut éventuellement les transformer. L'immobilisation des bioéléments sur la surface sensible du capteur s'effectue par voie chimique ou physique.

Les interactions spécifiques entre les biorécepteurs et les analytes induisent des modifications physico-chimiques du milieu qui sont ensuite détectées et converties en réponse physique par le système de transduction. Une unité d'amplification et de traitement du signal adéquate est également nécessaire au bon fonctionnement du dispositif [9].

I.4.3 Classifications de biocapteurs

Les biocapteurs peuvent être classés selon plusieurs paramètres qui sont énumérés ci-après:

I.4.3.1. Classement par type de reconnaissance moléculaire (biorécepteur):

biocapteurs enzymatiques (avec une enzyme comme biorécepteur), biocapteurs immunologiques, biocapteurs microbiens. [10].

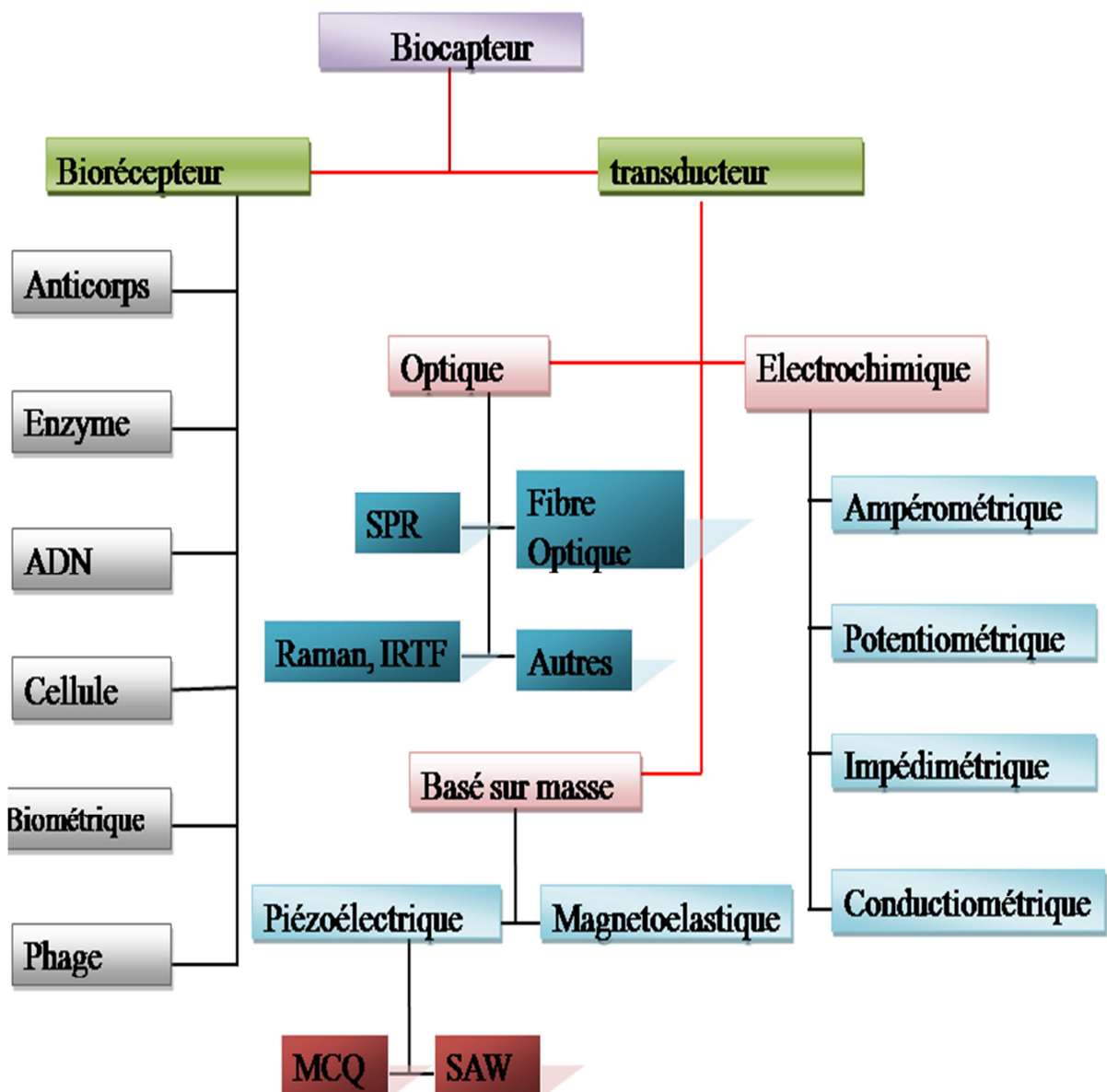


Figure I.3 Classification des biocapteurs [11-12]

II.4.3.2 Classement par type de transducteur associé:

Biocapteurs électrochimiques, biocapteurs optiques, biocapteurs calorimétriques [10].

II.4.3.2.1 Transduction électrochimique

Les biocapteurs sont classés selon le mode de transduction en 4 catégories: optique, thermique, piézoélectrique et électrochimique. Dans ce qui suit, nous intéressons à définir la transduction électrochimique qui sera utilisée comme mode de transduction des biocapteurs développés au cours de notre travail [11].

Les capteurs électrochimiques peuvent être classés en quatre catégories selon leur mode de transduction: potentiométrique, ampérométrique, conductimétrique ou impédimétrique. Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines substances électroactives en solution (molécules ou ions) peuvent échanger des électrons avec une 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 [11].

a. Ampérométrie

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électroactives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquées entre ces électrodes.

Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion). Comme le montre la figure I.4, 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. La performance des capteurs ampérométriques dépend des matériaux d'électrode de travail.

Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME). La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène O_2 (électrode de Clark), les sucres, les alcools, le phénol. En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilités et rapidité [13].



Figure I.4 Principe de la transduction par ampérométrie[13]

b.potentiométrique

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence.

La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst (équation 1):

$$E_p = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (1)$$

où

E_p représente le potentiel du couple rédox;

$E^{\circ}Ox/Red$ le potentiel normal standard du couple rédox;

R la constante des gaz parfaits (8.314 K-1.mol⁻¹);

a_{Ox}/a_{Red} le rapport de l'activité de l'espèce déterminant le potentiel à l'état oxydé et à l'état réduit;

T la température absolue en Kelvin.

F: constante de Faraday = 96500 C.mol⁻¹. [14]

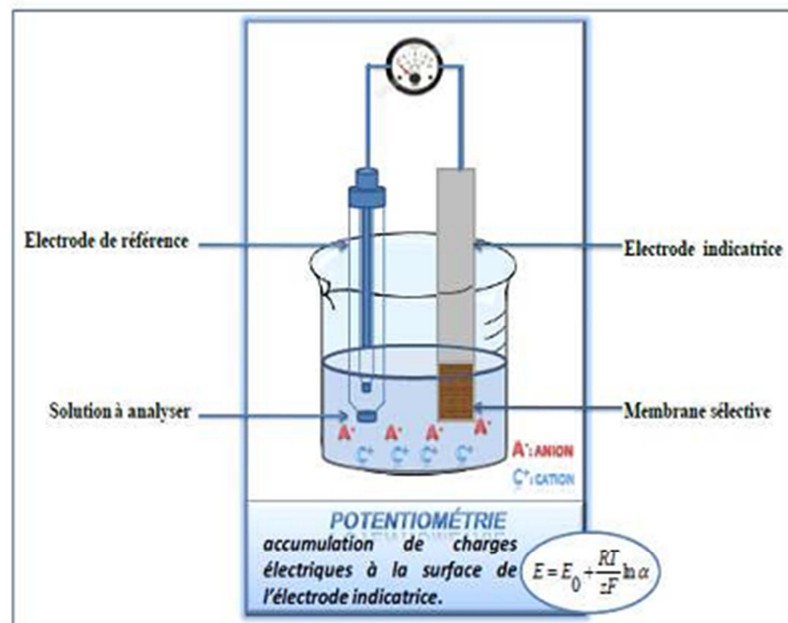


Figure I.5 Schéma du principe de la potentiométrie

c. Impédancemétrie

La réponse électrique de la détection utilisée pour nombreux domaines tels que la biologie, la physiologie ou la médecine est l'impédance. Parmi ces applications, la mesure automatique d'impédance en microbiologie permet de mesurer, détecter, quantifier et identifier les micro-organismes d'un échantillon. Les capteurs impédancemétriques sont surtout basés sur la mesure de la conductivité ou de la capacité entre deux électrodes interdigitées (figure I. 6)

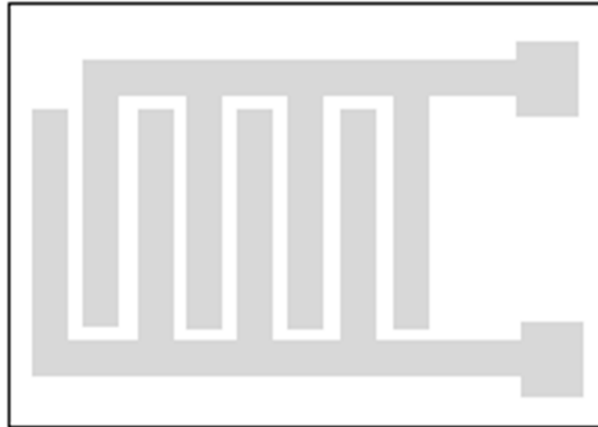


Figure I.6 Schéma de structure d'électrodes interdigitées

La conductivité d'une solution peut être mesurée car celle-ci dépend de la concentration en ions. Il est aussi possible de mesurer une conductivité de surface entre électrodes en ayant déposé une couche sensible à la surface des électrodes. Lorsque l'espèce à détecter a été piégée par la couche sensible, l'impédance électrique de cette couche s'en trouve modifiée. Le déplacement des charges électriques dans le film est considéré purement résistif et à la fois résistif et capacitif suivant. Pour obtenir des spectres d'impédance il y'a deux méthodes différentes:

- mesure en fonction de la fréquence
- mesure en fonction du temps [15].

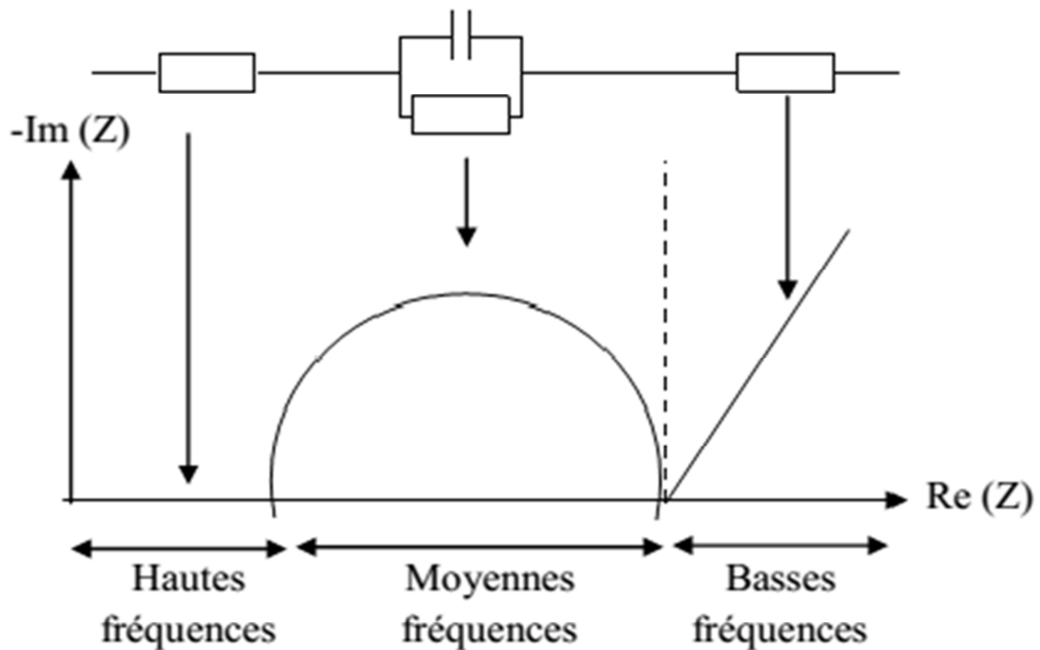


Figure I.8 Diagramme de Nyquist

Les circuits équivalents sont traditionnellement utilisés pour modéliser les mesures d'impédance ($Z(f) = R(f) + j X(f)$) à partir de diagramme de Nyquist (figure I.8).

Un circuit équivalent est un circuit électrique qui a le même spectre d'impédance que les résultats expérimentaux.

Les valeurs et l'arrangement des éléments du circuit sont fréquemment de bonnes approximations de vrais systèmes et les données peuvent souvent être adaptées pour donner des résultats d'exactitude raisonnable.

Les changements de ces valeurs peuvent nous aider dans la compréhension de l'évolution du système. Pour cela, les différentes gammes de fréquence font habituellement apparaître :

- pour les hautes fréquences, le circuit électrique est purement résistifs ;
- pour les fréquences moyennes, les demi-cercles sont le résultat de la capacité du système de mesure en parallèle avec la résistance ;
- finalement pour les basses fréquences, on obtient un phénomène de diffusion plus lent que les précédents. [15]

d. 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.9, les transducteurs

conductimétriques mesurent les changements d'impédance électrique entre deux électrodes, où les variations peuvent provenir 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 [13].

Les capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentées dans la solution. La limite de détection est de l'ordre du ppm à quelques ppb suivant le les espèces chimique 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.

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 [13].

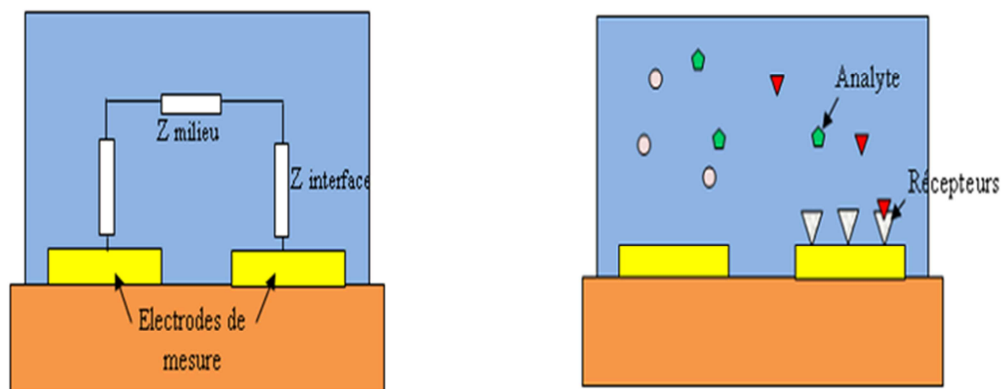


Figure I. 9 Principe de la transduction par conductimétrie

II.4. Les paramètres métrologiques d'un biocapteur

Les performances des biocapteurs sont généralement évaluées par différents paramètres:

➤ La sensibilité:

La sensibilité est le rapport entre la réponse du capteur et la variation correspondante de la grandeur à mesurer.

➤ La sélectivité:

➤ La sélectivité est l'aptitude à détecter l'espèce cible à l'exclusion de tout autre. Ce paramètre dépend principalement du type de récepteur, bien que le choix du transducteur puisse contribuer à une bonne sélectivité.

➤ La durée de vie:

La durée de vie est la période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant.

➤ Le temps de réponse:

Le temps de réponse représente alors le temps nécessaire pour que le capteur délivre un signal qui correspond à son entrée et à sa fonction de transfert.

➤ Limite de détection:

La limite de détection est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée de façon significative.

➤ Domaine de détection:

Le domaine de détection est déterminé généralement à partir des courbes d'étalonnage expérimental et correspond au domaine de réponse du capteur avant saturation (domaine de linéarité) [16].

II.5 Applications et perspectives des biocapteurs

Les biocapteurs constituent une solution attractive permettant de fournir des systèmes simples et sélectifs pour l'analyse de différents composés. Le grand nombre d'enzymes en a fait des instruments analytiques. De nombreuses électrodes à enzymes ont été décrites dans la littérature.

La plupart n'existent qu'à l'échelle du laboratoire de recherche ; certaines ont abouti à la fabrication d'appareils commercialisés.

Les biocapteurs peuvent apporter des solutions originales et efficaces à des problèmes concernant de nombreux domaines: agro-alimentaire, environnement et santé. Concernant les utilisations actuelles et potentielles des biocapteurs, on peut faire les remarques suivantes :

♣ Dans le domaine médical:

Leur emploi devrait permettre de diminuer le coût des analyses. Il permet également d'envisager des analyses rapides. Les dosages les plus courants sont ceux du glucose et de l'urée dans les fluides biologiques : sang total, sérum et urine.

♣ Dans les domaines agroalimentaire et pharmaceutique:

Par exemple, le dosage de l'acide ascorbique par l'ascorbate oxydase immobilisée sur une électrode à oxygène permet le suivi de la concentration en vitamine C dans les boissons telles que la bière, les jus de fruits frais et en conserve.

♣ Dans le domaine de l'environnement et la dépollution:

Leur emploi peut faire espérer une systématisation des contrôles. [8]

Au travers de ce chapitre, nous avons essayé de donner un aperçu général sur les capteurs et les biocapteurs, plus particulièrement, leur définition ainsi que les paramètres qui les caractérisent.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Yacouba S (2012) Conception et fabrication de capteurs et de leur technique d'interrogation pour des applications dans les domaines de la santé et de l'environnement. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan.
- [2] Hafaid I (2009) Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications Biomédicales. Université Claude Bernard Lyon.
- [3] Jatlaoui M (2009) Capteurs passifs à transduction électromagnétique pour la mesure sans fil de la pression. Université de Toulouse.
- [4] Khalfaoui N ; Brahim M (2015) Chaîne d'acquisition avec communication sans fils. Université Dr Moulay Tahar- Saida.
- [5] Belhadj M (2017) Capteurs et Instrumentation. Université Tahri Mohamed – Bechar.
- [6] Laouf I (2016) Etude et simulation d'un capteur de pression capacitif. Université Mohamed Boudiaf – Msila.
- [7] Hamadou F ; Bentahar S (2016) Etude théorique d'un capteur de PH à technologie ISFET. Université Dr Moulay Tahar De Saida.
- [8] Baali S (2015) Immobilisation d'enzymes dans des membranes polymériques en vue d'élaborer des capteurs biologiques pour la détection des polluants organiques. Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [9] ThanhThuy N (2013) Microbiocapteurs conductimétriques utilisant des oxydoreductases de la conception à l'application à l'environnement et l'agroalimentaire. Université Claude Bernard-Lyon.
- [10] Marrakchi M (2006) Développement et optimisation de biocapteurs à base de biomolécules et de micro-organismes sur microélectrodes interdigitées. École Centrale De Lyon.
- [11] Zehani N (2015) Etude et développement de biocapteurs électrochimiques pour la détection polluants dans un milieu aqueux Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [12] Kengne M (2011) Mise en œuvre des surfaces spécifiques en vue de la détection de bactéries pathogènes par diffusion Raman. Université De Yaounde I -Université Du Maine.
- [13] Bougharouat A (2013) Elaboration d'un capteur pour la détection des composés organiques volatils à base d'une microbalance à quartz. Université De Constantine.
- [14] Anh Tuan M (2004) Développement de biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection de polluants organiques en phase aqueuse. Université Claude Bernard – Lyon.
- [15] Barkati B (2016) Contribution à l'étude de la réponse du capteur d'humidité. Université Mohamed Boudiaf-Msila.

[16] Barhoumi L(2019) Etude et réalisation d'un biocapteur à base des nanomatériaux fonctionnels dédiée pour la détection des espèces cancérogènes. Université Sousse, Tunisia.

CHAPITRE II
TECHNIQUES DE
DOSAGE DE
L'ETHANOL

II.1. Généralité sur l'éthanol

II.1.1 Présentation de la molécule d'éthanol

L'éthanol, l'alcool ou encore l'alcool éthylique sont toutes les trois des appellations qui désignent la même molécule qui est composée de deux atomes de carbone (C), six atomes d'hydrogène (H) et d'un atome d'oxygène (O). Les formules brutes et semi-développées de la molécule d'éthanol sont respectivement le C_2H_6O , le C_2H_5OH et le CH_3-CH_2-OH (Figure II.1) [1].

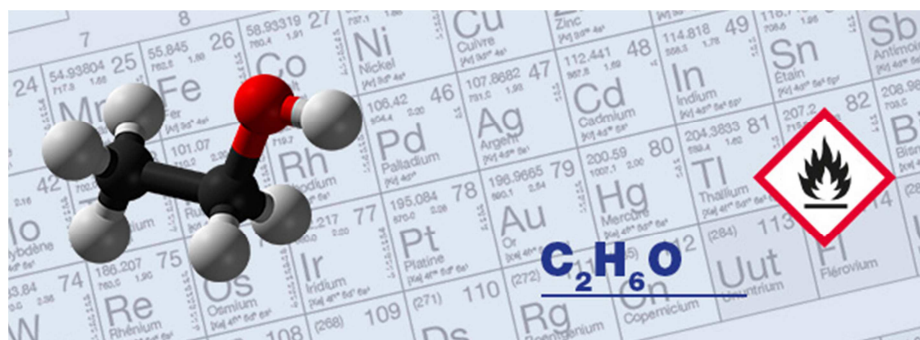


Figure II.1 Molécule d'alcool éthylique

L'éthanol peut être produit à partir:

- De substrats riches en Saccharose (canne à sucre, betterave sucrière, etc.), en amidon (maïs, orge, – blé, pomme de terre, etc.)
- De substrats cellulosiques tels que les résidus agricoles (la paille ou les cannes de maïs), les résidus forestiers, cultures énergétiques (le panic érigé ou des arbres à courte rotation)
- Des algues [2].

II.1.2 Ses principales propriétés physicochimiques:

II.1.2.1 Propriétés physiques

L'éthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable, décelable dès 84 ppm. L'éthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de la chaleur et contraction de liquide : un volume d'éthanol + un volume d'eau donnent 1,92 volume de mélange. Par contre il y a expansion de liquide lorsque l'éthanol est mélangé avec l'essence. L'éthanol est également miscible à la plupart des solvants usuels. C'est un bon solvant des graisses et il dissout de nombreuses matières plastiques. Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants : [3]

Tableau II.1 les caractéristiques physiques de l'éthanol

| Caractères physiques | |
|---|--|
| Masse molaire | 46,07 |
| Masse molaire | -114°C |
| Point d'ébullition | 78-78,5 °C |
| Densité à 20 °C | 0,789 |
| Tension de vapeur | 5,9 KPa à 20°C / 10KPa à 30°C / 29,3 KPa à 50°C. |
| Température d'auto-inflammation | 423 °C à 425 °C |
| Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) | Inférieur 3,3 % Supérieur 19 % |

L'éthanol peut être commercialisé sous forme anhydre (éthanol à 100 % en volume appelé aussi alcool absolu), ou à différentes concentration dans l'eau, principalement à 95%, et pour des usages antiseptiques à 70%.

Pour les usages autres qu'alimentaires, des dénaturants sont ajoutés. L'éthanol dénaturé que l'on trouve également dans le commerce sous le nom d'alcool à brûler, est de l'éthanol dans lequel on a dissous divers produits pour le rendre impropre à la consommation.

L'éthanol est un liquide très inflammable point d'éclair en coupelle fermée = 13°C dans les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs.

Les solutions aqueuses d'éthanol sont également inflammables : le point d'éclair d'une solution à 70% est de 21°C, celui d'une solution à 10% est de 49°C [3].

II.1.2.2 Propriétés chimiques

Dans les conditions normales l'éthanol est un produit stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réaction d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification).

Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants : acide nitrique, acide perchlorique...) et d'une manière générale tous les composés chimiques ou minéraux riche en oxygène et instables. Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et en eau, l'oxydation ménagée conduit principalement à l'aldéhyde et acide acétique [3].

II.1.2.3 Domaines d'utilisation d'éthanol

Aujourd'hui, L'alcool éthylique, ou éthanol, est présent dans de très nombreux produits de consommations courante (produits d'entretien, nettoyeurs, lave vitre, détergents liquides, produit d'hygiène, cosmétique, désinfectants, encres, peintures et vernis, arômes, alcool à brûler, dégivrant).comme il est représenté dans la figure II.2:

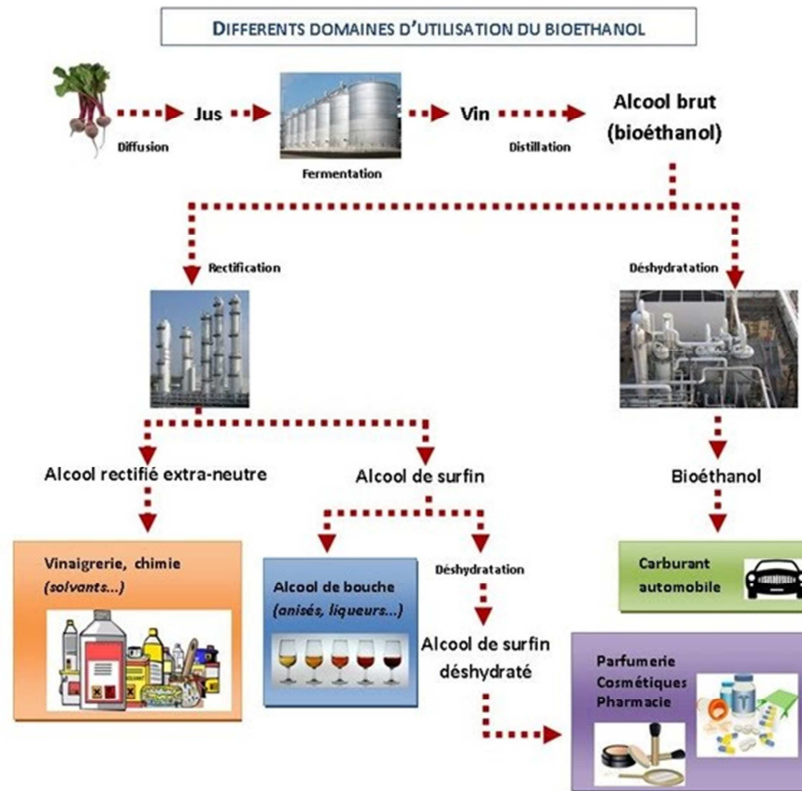


Figure II.2 Représenter les différents domaines d'utilisations du bioéthanol [4]

Il est utilisé dans de nombreuses applications en tant que:

- **Comme carburant :** L'éthanol peut être utilisé, sous certaines conditions, comme carburant dans les moteurs à essence, soit de 5 à 20% dans les moteurs à essence sans modification et/ou de 85 à 100% dans des moteurs à essence spécifiquement adaptés [5].



Figure II.3 Schémas de production de biocarburant [6]

L'éthanol est non seulement utilisé comme biocarburant dans des moteurs de type essence, mais il est aussi à la base de la fabrication d'un additif « sans plomb » pour l'essence, A terme, le bioéthanol peut représenter une source d'énergie pour les piles à combustibles [7].

- **Dans l'industrie:** L'éthanol est un solvant utilisé dans l'industrie des peintures, vernis, encres, matières plastiques, adhésives, explosives, parfums, cosmétiques...etc [3].

- **Dans les produits chimiques** éthanol utilisé comme une matière première dans la synthèse des produits chimiques (production d'acide acétique, d'acrylate d'éthyle, d'acétate d'éthyle, des éthers de glycol, d'éthylamine, d'éthylène, d'éthers oxydes) [3].
- **Produits alimentaires** : aérosol de cuisson antiadhésif, biscuits aux brisures de chocolat, boissons gazeuses, bonbons au chocolat, café et extrait de vanille [8].
- **Produits ménagers** : antistatique en aérosol, assainisseur d'air, désinfectant en aérosol, détergent à vaisselle antibactérien, insecticide, savon liquide pour les mains antibactérien [8].
- **Produits de soins** : anti-transpirant, désinfectant pour les mains, fixatif pour cheveux, insectifuge, lotion après-rasage [8].
- **Dans le domaine pharmaceutique** : L'éthanol ou l'alcool éthylique est très largement utilisé dans le domaine de la Pharmacie. L'éthanol entre dans la préparation de plusieurs médicaments à l'échelle officinale ou l'échelle industrielle en tant que molécule active ou comme excipient dans la formulation des spécialités pharmaceutiques.
- **Composant de boissons alcoolisées** : Toutes les boissons alcoolisées contiennent même constituant, l'éthanol ou l'alcool éthylique (C_2H_5OH), qui agit d'une manière spécifique sur l'organisme. Exemple: Vin, Bière, Cidre, Poiré, Hydromel...etc.

II.1.3 Effets de l'éthanol sur la santé

Les effets de l'éthanol sur la santé sont connus (céphalées, nausées, vomissements, vertige voire paralysie respiratoire), et une exposition excessive et régulière peut être dangereuse à moyen ou long terme. L'éthanol est rapidement absorbé par voie digestive et respiratoire, de façon moindre par contact cutané, pour être distribué rapidement et de façon presque uniforme dans tous les tissus et fluides de l'organisme en raison de sa grande solubilité dans l'eau.

La distribution est très rapide dans les organes fortement vascularisés (cerveau, foie, poumons).

L'éthanol traverse également librement le placenta, et des concentrations similaires sont retrouvées dans le sang maternel et fœtal.

Les manifestations observées en cas d'intoxication aiguë par ingestion sont bien connues : elles sont essentiellement neuropsychiques (excitation intellectuelle et psychique, incoordination motrice, coma plus ou moins profond). En cas d'inhalation, et selon la concentration des vapeurs, les effets observés sont des céphalées, des irritations des yeux et des voies aériennes supérieures, des engourdissements, une fatigue ou une somnolence, un larmolement permanent, une forte toux et une suffocation.

Les effets chroniques de l'éthylisme par ingestion sont neuropsychiques, digestifs, cardiovasculaires et hématologiques. Dans le cas d'inhalations répétées de vapeurs d'éthanol, on retrouve les mêmes symptômes qu'en cas d'intoxication aiguë associés à une diminution des capacités de concentration et de vigilance. La répercussion d'une inhalation chronique sur les organes n'a pas été montrée. Localement la répétition d'un contact cutané peut entraîner un érythème et un œdème [9].

La détection de la concentration en éthanol est importante pour médecine, brassage, boisson, sécurité routière, etc

II.2. Techniques de dosage d'éthanol

Il existe plusieurs types de techniques de dosage de l'éthanol : les méthodes chimiques, les méthodes physiques, les méthodes enzymatiques et les méthodes chromatographiques...etc.

II.2.1 Dosage par chromatographie

II.2.1.1 Définition de la chromatographie

La chromatographie est un ensemble de procédés applicables à des mélanges moléculaires ou ioniques, basés sur des différences de distribution des solutés entre une phase stationnaire et une phase mobile continue: les deux phases étant mises en contact intime et à contre courant [10].

II.2.1.2 Les différentes méthodes chromatographiques

Les différentes méthodes chromatographiques sont:

- La chromatographie en phase gazeuse CPG
- La chromatographie sur couche mince CCM
- La chromatographie en phase liquide CPL
- La chromatographie liquide à haute performance HPLC
- La chromatographie en phase supercritique CPS [11].

Les deux méthodes utilisées pour le dosage d'éthanol par chromatographie sont: (HPLC) et CPG

II.2.1.3 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution d'abord, puis elle sera introduite dans la phase mobile liquide (éluant). Grâce à la répartition sélective des solutés entre la phase mobile et la phase stationnaire, chaque soluté est donc soumis à une force de rétention exercée par la phase stationnaire, et une force de mobilité due à la phase mobile. Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique. La phase mobile, poussée par une pompe sous forte pression, parcourt le système chromatographique. Le mélange à analyser est injecté puis transporté à travers le système chromatographique. Le mélange à analyser est injecté puis transporté à travers le système chromatographique.

Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne, grâce à un détecteur approprié, les différents solutés sont représentés par des pics. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme [10].

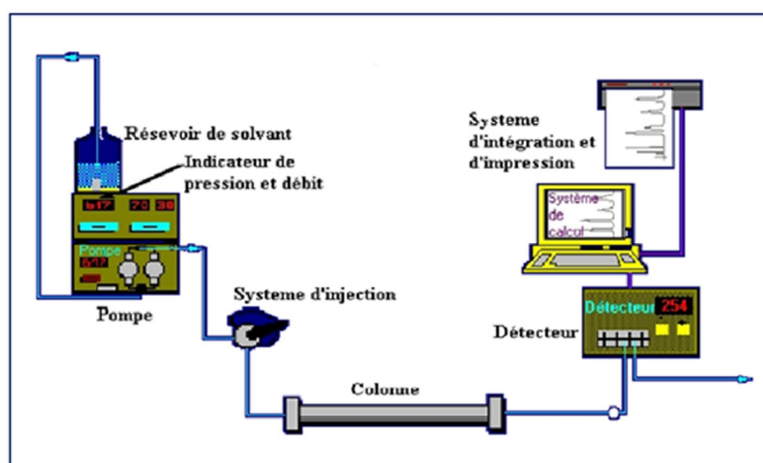


Figure II.4 Principe de fonctionnement d'une chaîne HPLC [10]

II.2.1.4 Chromatographie en phase gazeuse CPG

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. La phase stationnaire est constituée d'une colonne en matériau inerte de 0.1 à 0.32 mm de diamètre. La paroi de la colonne est greffée chimiquement, donnant un caractère plus au moins polaire à la colonne. La phase mobile est un gaz inerte (Azote, hélium, hydrogène). [11]

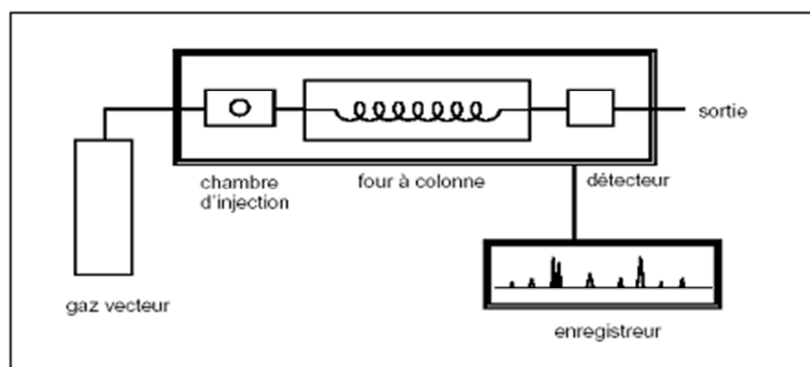


Figure II.5 Schéma d'un chromatographe [11]

II.2.2 Dosages par spectroscopie

II.2.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible

II.2.2.1.1 Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption, qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{max}) [12].

II.2.2.1.2 Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure 6). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [12].

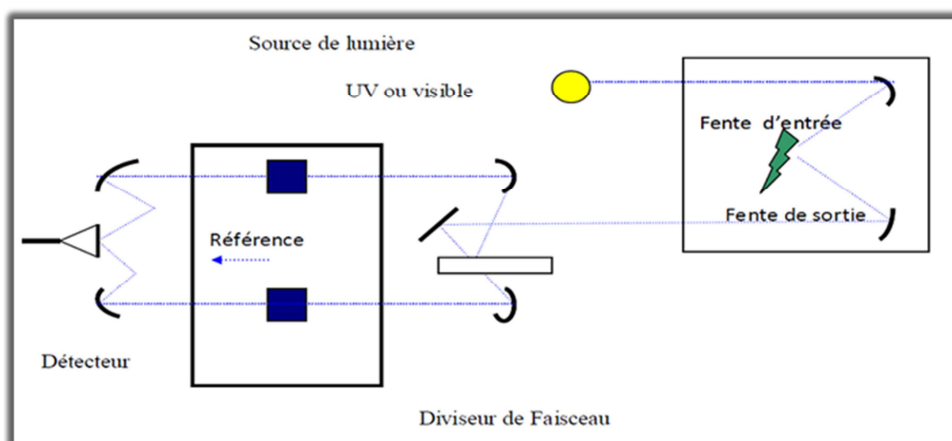


Figure II.6 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [13]

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques.

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. **La loi de Beer- Lambert** est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl$$

Ou bien sous sa forme actuelle est :

A : ϵCl Avec: A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident) [12].

II.2.2.2 Spectre infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ion compensateur dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister [13].

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule.

En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites «fréquences de groupe», sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5\text{ }\mu\text{m} < \lambda < 50\text{ }\mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré [14].

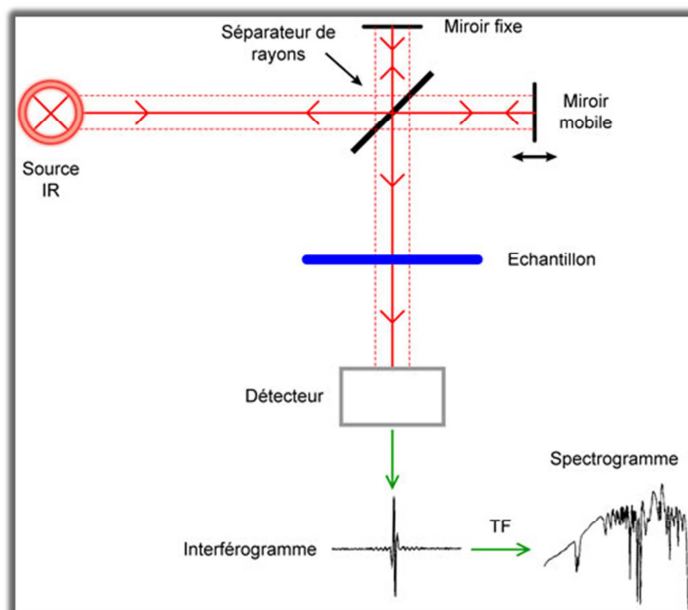


Figure II.7 Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [14]

Pour effectuer des dosages d'alcools par méthodes physiques, le laboratoire concerné doit disposer de matériel instrumental spécifique et ne conviennent pas pour les appareils portables utilisés. Peu automatisable, plus ou moins sophistiqué, parfois coûteux, et qui dans tous les cas fait appel à un personnel technique spécialisé. Ces méthodes sont donc en général mal adaptées à l'urgence [15].

II.2.3 Réfractomètre

Utiliser un réfractomètre pour déterminer la concentration d'une solution inconnue d'éthanol à partir d'une courbe d'étalonnage.

Le terme de réfractomètre est principalement utilisé pour nommer des appareils qui permettent de déterminer l'indice de réfraction d'un liquide, bien qu'il existe également des instruments qui permettent la détermination de l'indice de réfraction d'un solide. Nous allons ici nous restreindre à la détermination de l'indice de réfraction des liquides [16].

C'est une grandeur qui caractérise la vitesse de la lumière dans les solutions. Un indice de 1,5 signifie que dans le liquide, la lumière se déplace 1,5 fois moins vite que dans le vide. Si c est la vitesse de la lumière dans le vide, v la vitesse de la lumière dans le milieu dont l'indice est n :

$$n = c / v$$

Soit un système où un faisceau de lumière sous un angle d'incidence i par rapport à la normale, il sera réfracté d'un angle r selon la loi de Descartes relative à la réfraction nous permet d'écrire : [17]

$$\sin i = n \sin r$$

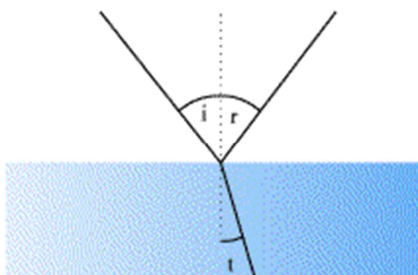


Figure II.8 principe du réfractomètre [17]

II.2.4 Dosage d'éthanol par méthode chimique

Les méthodes chimiques consistent en une titration volumétrique indirecte de l'éthanol. L'éthanol est d'abord séparé de la matrice biologique par déprotéinisation, microdiffusion ou par distillation en présence d'acide picrique.

L'éthanol est ensuite oxydé en acide acétique par un réactif nitrochromique (méthode de Cordebard) ou sulfochromique (méthode de Nicloux, 1906) en excès. L'excès de réactif est ensuite dosé par iodométrie : l'addition d'iodure de potassium (en excès) libère l'iode, qui est dosé par addition de thiosulfate de sodium. Ces méthodes chimiques sont faciles et peu coûteuses mais peu précises et peu spécifiques [18].

II.2.5 Méthodes électrochimiques

Les biocapteurs électrochimiques d'éthanol basés sur la détection des courants de réponse résultant de l'oxydation à l'éthanol, ont la sensibilité et la précision les plus élevées parmi tous les modèles.

II.2.5.1 Biocapteurs enzymatiques pour la détection des alcools

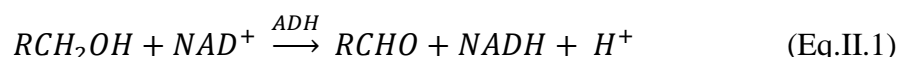
De nombreux biocapteurs à base de cellules entières ou d'enzymes ont été proposés pour l'analyse des alcools.

Ils exploitent le pouvoir catalytique de différentes enzymes telles que l'*alcool déshydrogénase (ADH)*, l'*alcool oxydase (AOX)* ou le *méthanol déshydrogénase (MDH)*, les deux

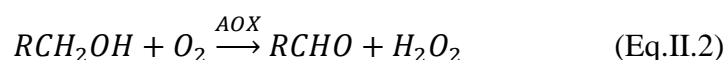
premières étant les plus employées car bien caractérisées et commerciales. La MDH qui catalyse essentiellement la réaction d'oxydation de méthanol en formaldéhyde, n'est pas disponible commercialement mais peut être extraite à partir de bactéries méthylophes strictes ou facultatives.

L'ADH, particulièrement celle extraite de la levure *Saccharomyces cerevisiae* qui est commerciale, a fait l'objet de nombreuses études de caractérisation. Il s'agit d'une enzyme appartenant à la famille des oxydoréductases qui catalysent préférentiellement les réactions d'oxydation des alcools primaires aliphatiques en présence du cofacteur NAD^+ (Eq.II.1). La présence de ce cofacteur représente une contrainte majeure pour l'élaboration des biocapteurs à base d'ADH [19].

L'addition du cofacteur libre NAD^+ en quantité suffisante pour bien assurer les fonctions catalytiques de l'enzyme entraîne un surcoût. De plus, le cofacteur doit pouvoir approcher suffisamment près de l'enzyme ce qui pourrait compliquer l'étape d'immobilisation de l'enzyme. Il existe également des ADHs (pyrroloquinoline quinone)-dépendantes mais elles ne sont pas non plus commercialisées et stables. Il serait donc nécessaire de mettre en œuvre les bactéries contenant ces enzymes, ce qui alourdirait le système [19].



La dernière enzyme l'AOX, appartient également à la famille des oxydoréductases. Cependant, elle possède naturellement au sein de sa structure son coenzyme, le FAD. En présence de l'oxygène dissous, cette enzyme catalyse l'oxydation des alcools en aldéhyde (Eq.II.2)



L'un des inconvénients des biocapteurs enzymatique est que leurs structures les rend instables thermiquement et ils sont sensibles aux milieux environnants (conditions de pH) [19].

II.2.5.2 Capteurs non enzymatiques

Il existe deux types de capteurs d'éthanol ampérométriques, qui sont basés sur le fait que l'électrode de travail est immobilisée ou non avec une enzyme. En particulier, les capteurs enzymatiques utilisant l'alcool déshydrogénase ou l'oxydase présentent une excellente sensibilité et une bonne sélectivité. Néanmoins l'utilité de ces biocapteurs est limitée par les inévitables lacunes résultant de la nature intrinsèque des enzymes, y compris l'instabilité chimique et thermique. En plus

du prix élevé des enzymes ainsi qu'une courte durée de vie. Pour surmonter ces obstacles, plus l'attention a été portée sur les capteurs d'éthanol non-enzymatiques.

Bien que plusieurs capteurs d'éthanol à base de nanoparticules métalliques ou de films minces ont été rapportés, c'est toujours un gros défi d'améliorer la réponse des capteurs non-enzymatiques d'éthanol pour atteindre une excellente sensibilité [20].

Ainsi, plusieurs types de capteurs non enzymatiques de l'éthanol incluant une variété de matériaux métalliques nobles (Pt, Pd et Au) et leurs alliages ont été proposés et développés [21,22] Cependant le coût élevé de ces métaux nobles limite leurs applications commerciales.

Ces dernières années le développement de ce type de capteurs avec des métaux de transition à faible coût (Co, NiO, ZnO, Ni(OH)₂, etc.) attirent de plus en plus l'attention [23,24].

Les capteurs à base de nickel présentent une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol et attirent beaucoup d'attention en raison de leur faible toxicité et de leur bonne stabilité.

Leur performance électrocatalytique dépend de la formation de Ni(OH)₂ en tant qu'oxydant puissant de petites molécules organiques dans des conditions alcalines.

II.2.5.2.1 Propriétés physico-chimiques et électrochimiques du nickel

a-propriétés physiques :

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Ses principales propriétés physiques et mécaniques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel [25]

| Symbole | | Ni |
|--|------------------------|------------------------------|
| Masse atomique | (U) | 58,71 |
| Masse volumique | g/cm ³ | 8,907 |
| Température de fusion | °C | 1453 |
| Coefficient de dilation | K ⁻¹ | 12,8 10 ⁻⁶ à 20°C |
| Conductivité thermique | (Wm ⁻¹ K-1) | 94 à 0°C |
| Résistance électrique | μ.Ωcm | 7,2 à 20°C |
| Résistance à la rupture Rm | (MPa) | ≥ 350 |
| Limite d'élasticité Re | (MPa) | 150 |
| Allongement | A% | 60 à 40 |
| Dureté vickers | HV | 150 |
| Température de curie | °C | 359 |
| Cristallisation cubique à faces centrées | | |

b/Propriétés chimiques et électrochimiques :

Le nickel présente le degré d'oxydation +II et exceptionnellement +IV, métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui, le potentiel standard du couple Ni/Ni⁺⁺ (-0,250 V/ENH) le rend plus noble que le fer. Le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides) en absence d'oxydants et de complexants.

Les acides sulfuriques et chlorhydriques diluées ne corrodent que lentement le nickel, au contraire des acides phosphoriques et nitriques où l'attaque est accentuée.

Le nickel peut former de nombreux complexes par ordre déstabilisé croissante : chlorés, aminés, oxaliques, thiocyanurées, pyrophosphoriques cyanurées [25].

Dans ce deuxième chapitre, nous avons essayé, de donner un aperçu générale sur l'éthanol notamment la présentation de la molécule d'éthanol, ses principales propriétés physicochimiques, ses effets sur la santé ainsi que les techniques de dosage utilisés pour mesurer le taux d'alcool. Puis nous avons défini certaines méthodes d'analyses du taux d'éthanol ainsi que les capteurs enzymatique et non enzymatique utilisés dans ce domaine.

Ensuite, nous avons focalisé notre attention sur les matériaux utilisés dans la fabrication de ce type de capteurs et en particulier les capteurs à base de nickel actuellement à l'étude au sein de divers laboratoires répartis à travers le monde.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Kacimi M (2008) Analyse du secteur de l'éthanol selon les principes du développement durable. Université de Sherbrooke.
- [2] Bounoua F (2017) Production de bioéthanol à partir des déchets de l'industrie de transformation de pomme de terre. Université M'hamed Bougara Boumerdès.
- [3] Saihia A (2014) L'effet d'éthanol sur les paramètres hématologiques, biochimiques et les paramètres de la reproduction chez le lapin mâle *Oryctolagus Cuniculus*. Université Badji-Mokhtar-Annaba.
- [4] https://sites.google.com/site/tpebioethanolavenir05/II--Domaines_d_utilisation. consulté le 26 mai 2019.
- [5] Kara Ali M (2014) Isolement et caractérisation de souches levuriennes des milieux arides productrices de l'éthanol sur différents substrats. Université Constantine.
- [6] Derbali M (2012) conception d'une bioraffinerie de seconde génération. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [7] Benyahia L ; Benchikh K (2017) Valorisation de la mélasse de « CEVITAL » pour production d'un biocarburant « bioéthanol ». Université A. Mira – Bejaia.
- [8] <http://legacy.grainwiz.com/contributors/ethanol-greenfield/que-fait-on-avec-l-ethanol-produit> . consulté le 29 mai 2019
- [9] Ahmed Lecheheb D (2012) Évaluation de l'exposition professionnelle à l'éthanol contenu dans les solutions hydro-alcooliques utilisées dans la lutte contre les infections nosocomiales. Ecole Doctoral Biose.
- [10] Ben Saad L (2013) Etude de la séparation des fluoroquinolones par hplc: application à l'étude de leur dégradation par rayonnement gamma. Université Tunis El Manar.
- [11] Hadeif L (2009) Optimisation des paramètres de détection et de quantification par chromatographie liquide haute performance (HPLC) résidus d'antibiotiques dans la viande. Université Mentouri de Constantine.
- [12] Ibrahim H ; Ouazine Y (2014) Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym. Université A. Mira- bejaia.
- [13] Saadoune S (2010) Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction. Université Ferhat Abbas-Setif.
- [14] <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html?lang=fr>. consulté le 28 Mai 2019
- [15] Eysseric H; Vincent F; Bessard G; Barret L (1999) Les méthodes physiques de dosage des alcools et des glycols : avantages et inconvénients. Laboratoire de Médecine Légale, UFR de Médecine, Domaine de la Merci - 38700 La Tronche – France.

- [16] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/le-refractometre-916> consulté le 01/06/2019.
- [17] http://www.sciencesenligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_exp/materiel/montages/refracto.htm consulté le 29/05/2019.
- [18] Ribreau N (2014) Alcool et santé publique : profil de la population concernée et enquête sur les conducteurs alcoolisés dans la circonscription de Poitiers. Université De Poitiers.
- [19] Than hthuy N (2013) Microbiocapteurs conductimétriques utilisant des oxydoreductases De la conception à l'application à l'environnement et l'agroalimentaire. Université Claude Bernard – Lyon.
- [20] Jing Shi, Pengliang Ci, Fei Wang, Hui Peng, Pingxiong Yang, Lianwei Wang, Qingjiang Wang, Paul K. Chu, Pd/Ni/Si-microchannel-plate-based amperometric sensor for ethanol detection, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4197–4202.
- [21] Bairui T, Jian Z, Shichao H, Lijuan W, An amperometric ethanol sensor based on a Pd–Ni/SiNWs electrode, *Sensors and Actuators B* 142 (2009) 298–30.
- [22] Rosana A. Gonçalves, Maurício R. Baldan, Eduardo G. Ciapina, Olivia M. Berengue, Nanostructured Pd/Sb₂O₃: A new and promising fuel cell electrocatalyst and non-enzymatic amperometric sensor for ethanol. *Applied Surface Science* 491 (2019)9-15.
- [23] Li-Ping Jia, Huai-Sheng Wang, Preparation and application of a highly sensitive nonenzymatic ethanol sensor, *Sensors and Actuators B* 177 (2013) 1035–1042.
- [24] Cecilia S. Tettamanta, María L. Ramírez, Fabiana A. Gutierrez, Paula G. Bercoff, Gustavo A. Rivas, Marcela C. Rodríguez, Nickel nanowires-based composite material applied to the highly enhanced non-enzymatic electro-oxidation of ethanol, *Microchemical Journal* 142 (2018) 159–166.
- [25] Mekhiche L (2014) Elaboration des conditions de métallisation de matériau polymérique. Université Sétif.

CHAPITRE III

MATERIELS ET

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

Chapitre III

Matériels et techniques expérimentales

III.1 Matériel et protocole expérimental

Dans ce chapitre, nous décrivons le matériel ainsi que les différentes méthodes et techniques expérimentales qui ont été utilisés. La préparation des électrodes, l'obtention des dépôts électrolytiques sont également décrits.

III.1.1 Produits chimiques

Les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, aucune purification, quelle que soit sa nature, n'a été jugée utile dans le cadre de cette étude. Les produits que nous avons utilisés sont listés dans le tableau III.1 ci-dessous :

Tableau III.1 liste des produits utilisés dans la partie expérimentale

| Nom de produit | Formule brute | Producteur |
|-------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| Hydroxyde de sodium | NaOH | Fluka |
| Sulfate de Sodium | Na ₂ SO ₄ | Fluka |
| Sulfate de nickel hexahydraté | NiSO ₄ 6H ₂ O | Riedel-de-haën |
| Ethanol | CH ₃ CH ₂ OH | Fluka |

III.1.2 Montage expérimental

III.1.2.1 Potentiostat

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode. Nous avons affaire à un circuit à trois électrodes qui est utilisé couramment en électrochimie [1].

Dans ce travail nous avons utilisé un Potentiostat-Galvanostat de la marque Princeton Applied Research, AMETEK, USA. Le logiciel permettant le pilotage du potentiostat est le VersaSTAT 3.



Photo III.1 POTENTIOSTAT (AMETEK, USA) utilisé dans ce travail

III.1.2.2 Electrode de travail

C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude dont on veut connaître les caractéristiques ou y effectuer des dépôts. Dans notre travail, on utilise une électrode de travail ou min de graphite et une électrode de travail ou min de graphite modifiée avec le nickel.

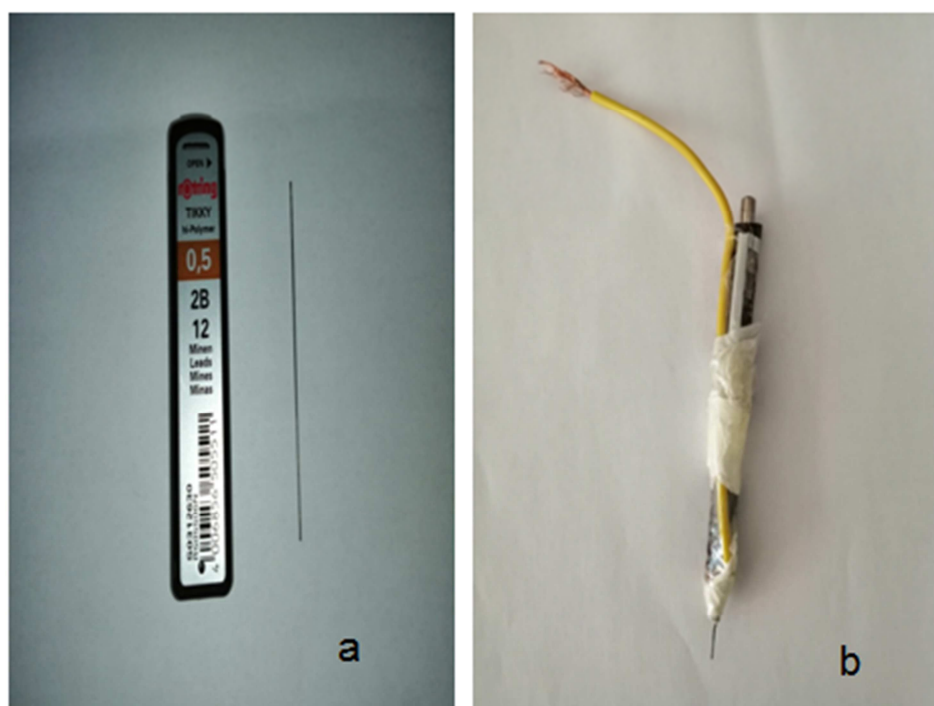


Photo III.2 Électrodes de travail : a) électrode en mine de graphie (PGE) ; b) électrode Ni/PGE

III.1.2.3 Electrode de référence

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule électrochimique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

L'électrode de référence est utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail. Une électrode de référence devrait posséder des propriétés électrochimiques constantes aussi longtemps qu'aucun courant ne la traverse.

Par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), les électrodes les plus utilisées sont:

L'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = 245 \text{ mV}$.

L'électrode au chlorure d'argent saturée : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}} = 199 \text{ mV}$.

Dans notre travail on a utilisé une électrode au calomel saturée (ECS).

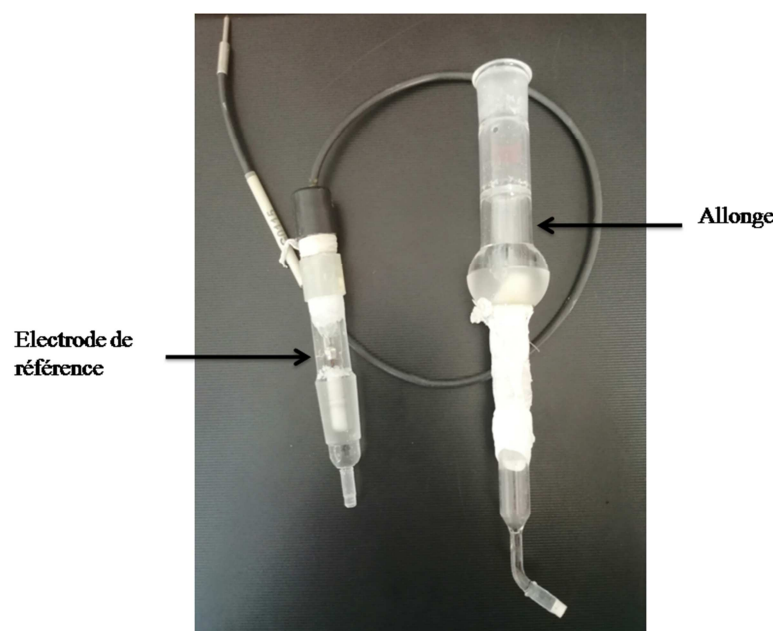


Photo III.3 Électrode au calomel saturé

III.1.2.4 Contre électrode

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



Photo III.4 Électrode auxiliaire

III.1.2.5 Cellule électrochimique

La cellule est faite dans un matériau inerte en général il s'agit du verre, plexiglas ou Téflon. Dans notre travail nous avons utilisé une cellule électrochimique à double parois en verre PYREX entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée, et d'une capacité de 75 ml, volume suffisant pour que la concentration en espèce électroactives reste constante pendant la manipulation.



Photo III.5 Cellule électrochimique utilisé

III.1.2.6 Connexion électrique (cablage)

L'extrémité opposée du câble de la cellule porte un code couleur à son extrémité, comme suit:

- *Vert*

Électrode de travail (WE). Ce fil se connecte à l'électrode d'intérêt auquel les réactions souhaitées se produiront. Le courant (I) est mesuré à travers le WE.

- *Rouge*

Contre (CE) électrode. Ce fil se connecte à l'électrode en face du WE et contrôle la puissance de sortie du VersaSTAT 3.

- *Gris*

Détecteur (SE) électrode. Cela se connecte généralement au travail électrode (la combinaison souvent appelé sens de travail), et est un composant de l'amplificateur différentiel qui mesure / contrôle la tension entre elle et l'électrode de référence.

- *Blanc*

Électrode de Référence (RE). Ce ci se connecte à la référence électrode, composant de l'amplificateur différentiel qui mesure / contrôle la tension entre lui-même et l'électrode de détection.

- *Noir*

Fil de terre. L'utilisation du fil de terre dépend de l'application, mais il n'est généralement pas utilisé dans la plupart des expériences. Il peut être utilisé pour fournir un point de masse à un bouclier de Faraday pour la cellule expérimentale et est utilisé dans certaines expériences en circuit ouvert pour former un zéro.



Photo III.6 Fils de connexion électrique

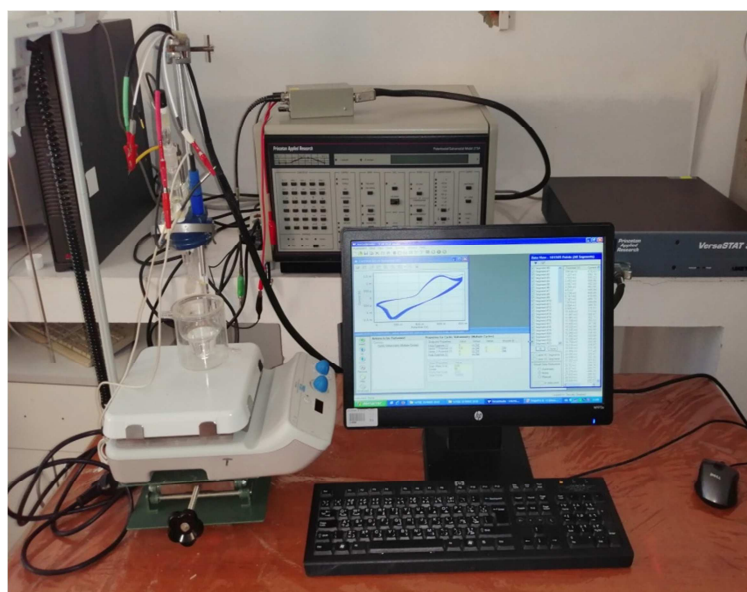


Photo III.7 Dispositif expérimental

III.2 Techniques expérimentales

III.2.1 Electrodeposition

L'électrodeposition de métaux est une technique appréciée dans l'industrie en raison de sa facilité de mise en œuvre et surtout en raison de son faible coût [2,3]. Ces deux avantages la distinguent d'autres méthodes concurrentes comme le dépôt chimique ou les techniques de dépôt en phase gazeuse (PVD Physical Vapor Deposition ou CVD Chemical Vapor Deposition). De plus, il

est possible de contrôler le mode de croissance [4,5], la morphologie de l'électrode [6], la quantité de métal déposée, l'épaisseur du film ou encore, la taille des particules [7].

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques Mn^+ de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Le processus de dépôt cathodique d'un métal peut être, dans une certaine mesure, assimilé à un processus de cristallisation et a donc été appelé « électrocristallisation ». Il se fait en deux temps bien distincts: Formation de germes et croissance de ces derniers pour former des cristaux plus ou moins bien constitués.

La figure (III.8) montre un schéma représentant les deux grandes étapes de la réduction du métal sur le substrat. Ceci peut être décrit par les deux équations suivantes :

- Adsorption des ions métalliques à la surface du silicium (équ. (III. 2)): Par diffusion vers le substrat ensuite un transfert de charges à la surface [8].



- Réduction en atomes métalliques, ce qui est décrit par l'équation (III. 3):

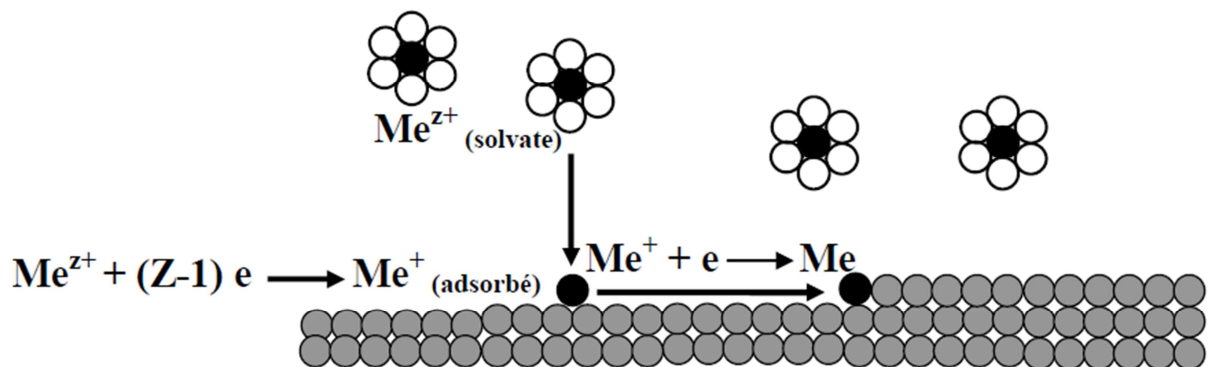


Figure III.8 Étapes élémentaires lors de la croissance électrochimique [8]

III.2.2 Techniques de caractérisations

III.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La Microscopie électronique à balayage est une technique basée sur l'interaction électro matière capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électron lorsque ces derniers arrivent à la surface de l'échantillon et pénètrent dans la matière, les phénomènes suivants se produisent;

- ✓ La diffusion des électrons incidente
- ✓ La diffraction de ces électrons

Quand un échantillon est balayé par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interaction diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaire, émission de photons, absorption d'électrons ...etc.

En microscope électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. L'image est alors obtenue grâce aux électrons transmis et diffractés, les électrons adsorbés déterminent le contraste d'amplitude de l'image [9].

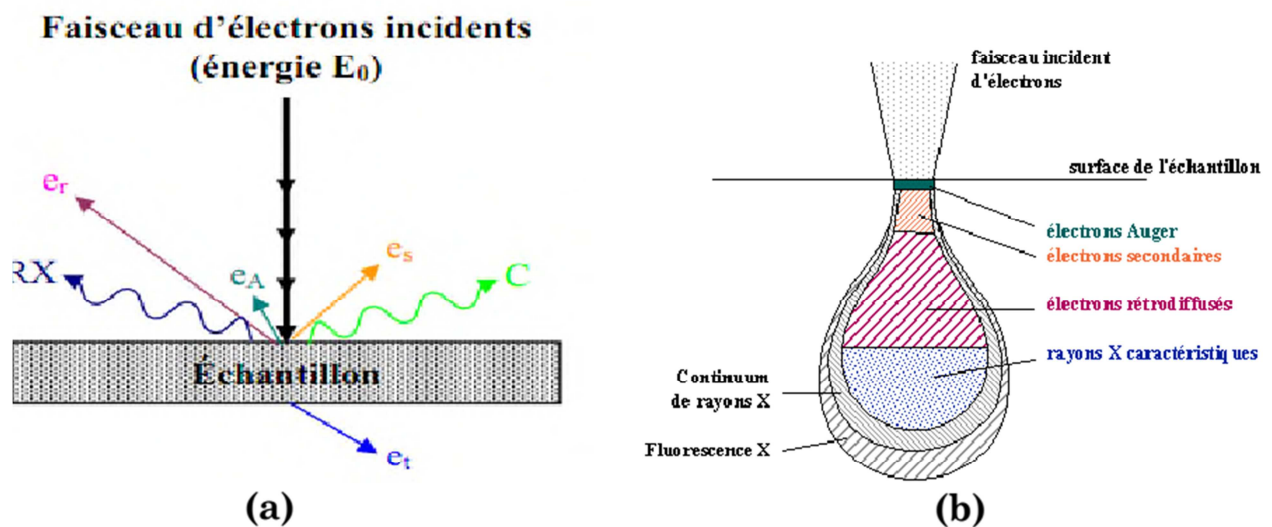


Figure III. 9 Représentation de l'interaction rayonnement-matière. (a) Interaction entre faisceau d'électrons incidents et l'échantillon; (b) Poire de diffusion illustrant le degré de pénétration du faisceau incident dans l'échantillon [10]

III.2.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de cotés et de mesurer des forces de l'ordre du nano newton.

Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre [11].

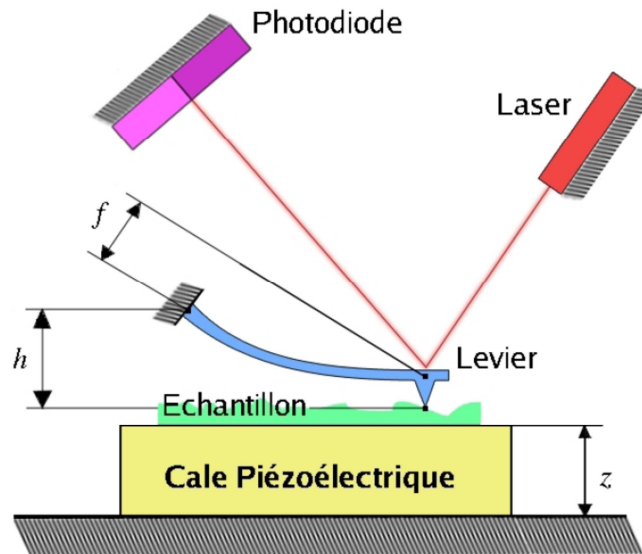


Figure III. 10 Schéma descriptif AFM [11]

III.2.2.3 Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est sans doute la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques. Cette technique consiste à faire varier le potentiel (pris par rapport à une référence) entre deux valeurs, à une certaine vitesse (en $V.s^{-1}$) de balayage, lors d'un balayage aller et d'un balayage retour (constituant un cycle) et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages. La figure III.11 représente un exemple de courbe de voltampérométrie cyclique d'une espèce redox en solution [12].

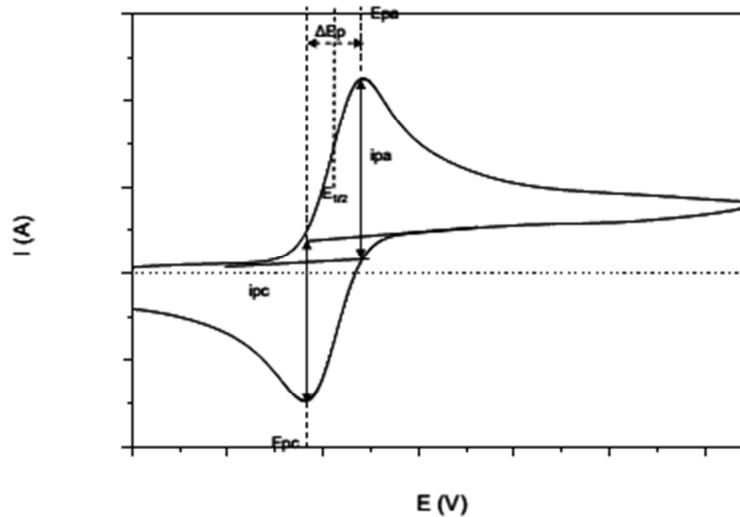


Figure III.11 Exemple d'une courbe de voltampérométrie cyclique d'une espèce redox diffusant en solution, comportant les paramètres que l'on peut mesurer sur cette courbe, E_{pa} et E_{pc} , i_{pa} et i_{pc}

III.2.2.4 Ampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel à partir du potentiel d'équilibre (courant nul) jusqu'à une valeur fixe, à laquelle s'effectue la réaction à l'électrode, et à mesurer le courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'aucune réaction à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électroactives vers la surface de l'électrode. Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli, comme décrit par l'équation de Cottrell [13] :

$$i = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Où : i est le courant (Ampère)

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

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

A est la surface de l'électrode (cm^2) C est la concentration de l'analyte dans la solution (mol cm^{-3})

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

t est le temps à partir du début du saut de potentiel (s)

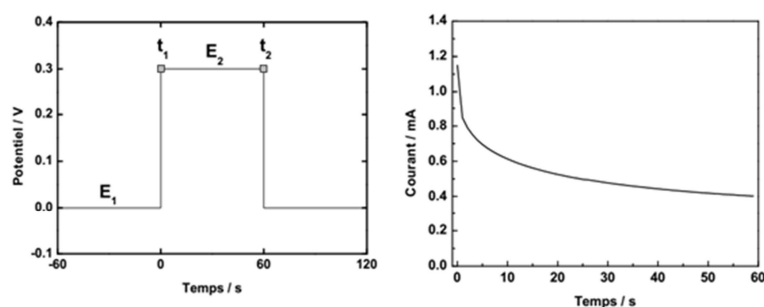


Figure III.12 Variation du potentiel au cours du temps lors d'une mesure de chronoampérométrie

Notons que le courant mesuré en chronoampérométrie augmente avec l'amplitude du saut de potentiel et décroît exponentiellement avec le temps. La chronoampérométrie permet de voir si le courant est stable et si l'électrode ne se détériore pas au cours du temps. Cette technique peut donc permettre d'analyser la stabilité de l'électrode sur des périodes relativement longues. Cependant, la chronoampérométrie peut également être employée pour de la détection lorsqu'elle est utilisée à des temps courts [13].

Le matériel et les techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation utilisés dans ce travail ont été présentés. Nous avons en particulier décrit les procédures de fabrication de capteurs à base de nickel.

Références chapitre III

- [1] Kerdoud D (2005) préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couches de TiO_2 en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique. Université Mentouri-Constantine.
- [2] Picaut J (1998) Dépôts électrolytiques des métaux nobles. Techniques de l'ingénieur ; référence M 1625.
- [3] Nguyen B (1998) Electrodeposition par courants pulsés. Techniques de l'ingénieur ; référence M 1627.
- [4] Gloaguen F, Léger JM, Lamy C, Marmann A, Stimming U, Vogel R (1999) Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging. *Electrochim Acta* 44: 1805-1816.
- [5] Dominguez-Dominguez S, Arias-Pardilla J, Berenguer-Murcia A, Morallón E, Cazorla-Amoros D (2008) *J Appl Electrochem* 38: 259-268.
- [6] Paoletti C, Cemmi A, Giorgi L, Giorgi R, Pilloni L, Serra E, Pasquali M (2008) *J Power Sources* 183 : 84-91.
- [7] Zoval JV, Lee J, Gorer S, Penner RM (1998) Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces. *J Phys Chem B* 102 (7): 1166-1175.
- [8] Fekih z (2013) Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux. Université abou bakr belkaïd – tlemcen.
- [9] Guemache A (2017) Synthèse et propriétés électrochimique du système $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$ M : (Sr,Ca). Université Mohamed khider-Biskra.
- [10] Ait Abdelouhab Z (2012) Etude de quelques aspects de la bio-minéralisation du carbonate de calcium .université A.Mira-Bejaia.
- [11] Benghabrit S (2015) Elaboration et caractérisation de couches minces cds par bain chimique cbd pour application photovoltaïque .Université Mohammed Boudiaf –Oran.
- [12] Julien F (2005) Elaboration de Nouveaux Matériaux d'Electrodes obtenus par Autoassemblage de Polyélectrolytes, Nanoparticules et Biomolécules : Etudes physico-chimiques et applications. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- [13] Maxime G (2014) Développement de capteurs électrochimiques non-enzymatiques pour la gestion du diabète. Université du Québec.

CHAPITRE IV
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques structurales et morphologiques du dépôt obtenu en l'occurrence le dépôt de nickel sur la mine de graphite activée.

L'activité électrocatalytique de dépôt vis-à-vis l'électrooxydation de l'éthanol est d'abord illustrée. Ensuite les performances de ce capteur ont été examinées.

IV.1 Caractérisation structurale et morphologique des électrodes PGE avant et après le dépôt

La morphologie de surface des PGE avant et après le dépôt électrochimique de nickel a été caractérisée par FE-SEM et AFM (figure IV.1). Comme le montre la figure IV.1A, la surface de la PGE non modifiée était presque plate et composée principalement de grandes inégalités. Après modification électrochimique, des nanoparticules de nickel hautement uniformes et distribuées sur toute la surface avec un diamètre moyen d'environ 200 nm ont été observées avec une microstructure morphologique tridimensionnelle (3D) (Figure IV.1B).

Selon les images AFM 3D des figures IV.1C et IV.1D, la surface de l'électrode modifiée était relativement rugueuse et la rugosité moyenne Ra était de 622,1 et 814 nm pour PGE et Ni/PGE respectivement. La formation d'une électrode plus rugueuse Ni/PGE indique qu'une plus grande surface est exposée dans les expériences électrochimiques, suggérant la possibilité d'un comportement électro-catalytique plus important.

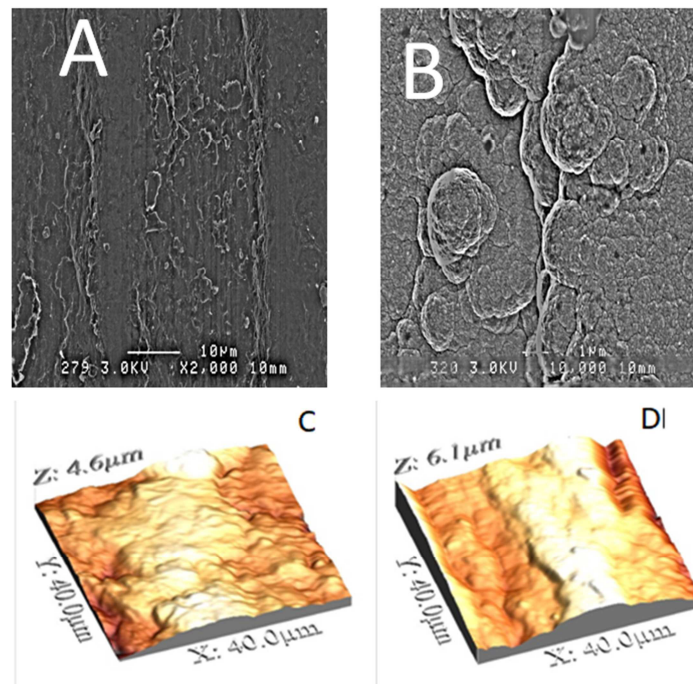


Figure IV.1 Images FE-SEM de PGE non modifiée (A), PGE modifiée au Ni (B), image AFM en trois dimensions de PGE non modifiée (C) et de PGE modifiée au Ni (D)

Les résultats de l'analyse de composition chimique de la PGE modifiée au Ni obtenus par EDX (figure IV.2) montrent deux pics principaux correspondant aux éléments C et Ni avec de petites quantités d'O.

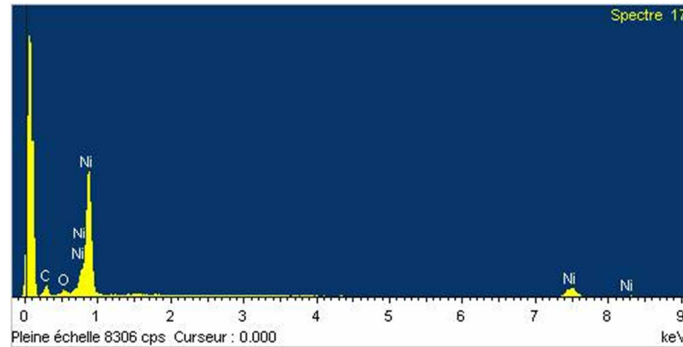


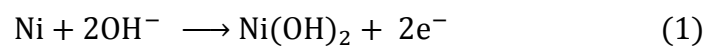
Figure IV.2 Spectre EDX de la PGE modifiée par Ni avant activation électrochimique

IV.2 Étude électrochimique

IV.2.1 Activation électrochimique

Le capteur élaboré a subi une électro-activation électrochimique préliminaire par voltamétrie cyclique. Cette électro-activation électrochimique consiste à effectuer plusieurs balayages cycliques jusqu'à l'obtention de cycles reproductibles (l'état d'équilibre) dans une solution alcaline contenant 0.1 M NaOH avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Les voltampérogrammes présentés dans la figure IV.3, montrent clairement l'appariation de deux pics l'un dans la direction anodique et l'autre dans la direction cathodique, ces deux pics sont dus à la conversion de Ni(II)/Ni(III) l'un à l'autre via les réactions suivantes :



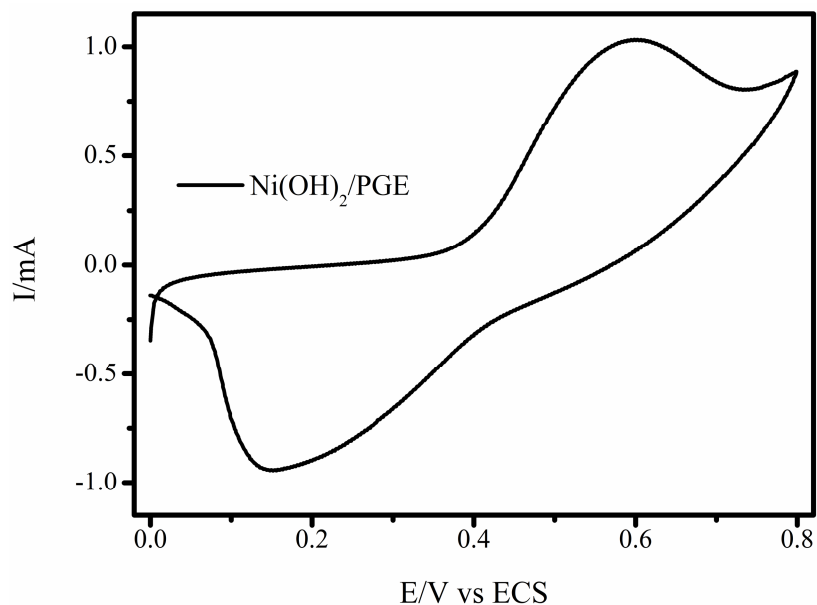


Figure IV.3 Voltampérogramme relatif à l'électrooxydation de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PGE}$ dans 0.1 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s

Nous pouvons observer également au cours de la cyclisation croissante (figure IV.4) une augmentation continue dans les densités de courant d'oxydation ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$) et de réduction ($\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$). Ceci est attribué à un élargissement de la surface électro-active électrochimiquement, étant donné que les structures NiO et Ni sont converties de plus en plus en espèces (oxy) hydroxydes sur la surface de ce capteur.

Ces constatations sont en accord avec plusieurs résultats publiés, selon lesquels les couches superficielles de Ni ou NiO se transforment en $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ pendant l'électro-activation électrochimique en solution alcaline [2-7].

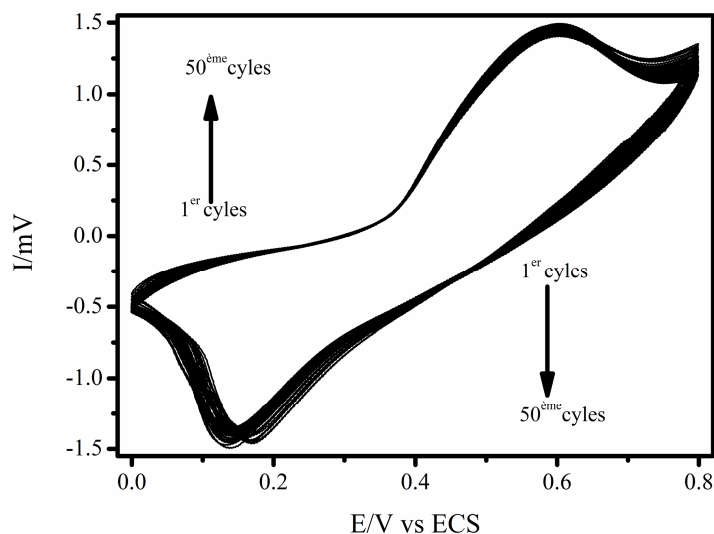


Figure IV.4 Voltampérogrammes relatifs à l'électro-activation électrochimique obtenus Ni/PGE

IV.2.2 Propriétés électrochimique du capteur dans un milieu alcalin

IV.2.2.1 Influence de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique des espèces hydroxy et oxy-hydroxy- de Ni sur Ni/PGE à été étudiée en faisant varier la vitesse de balayage, entre 10 et 100 mVs^{-1} (figures IV.5).

Nous pouvons remarquer que, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation dans les densités de courant anodique et cathodique, ainsi qu'un déplacement vers des potentiels anodiques et cathodique des deux pics respectivement.

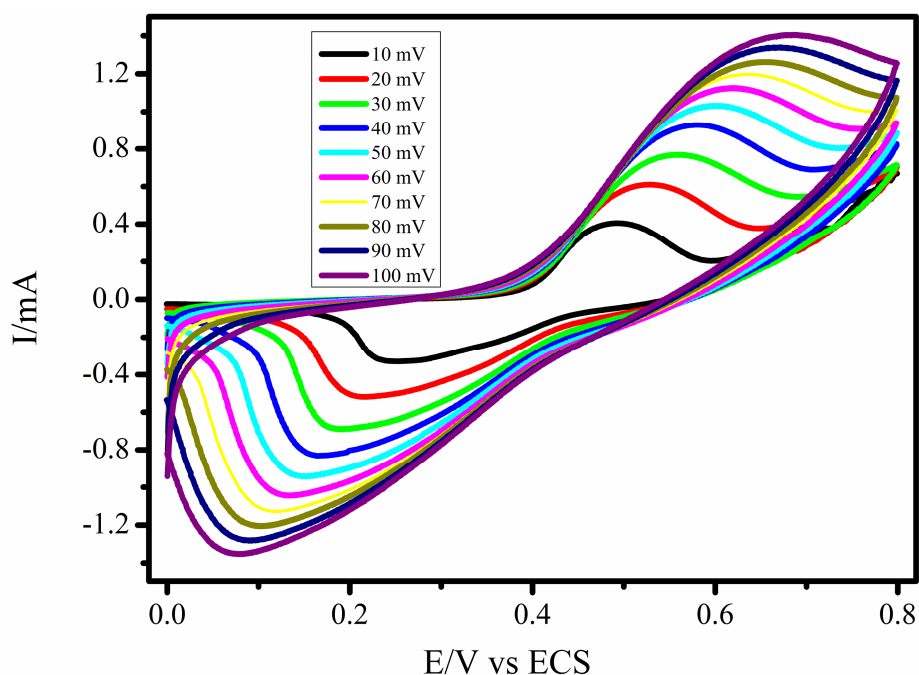


Figure IV.5 Voltampérogrammes obtenus sur électrode de $\text{Ni(OH)}_2/\text{PGE}$ dans 0.1 M NaOH, à plusieurs vitesses de balayage

Par ailleurs les courants des pics anodiques et cathodiques sont linéairement dépendant de la racine carrée de la vitesse de balayage dans tout l'intervalle de la vitesse de balayage étudié (10-1000 mV/s), come il est montré dans les figures IV.6 avec un coefficient de corrélation (R^2 anodique = 0,9978, R^2 cathodique = 0,9961). Cela signifie que le transport de matière lors de la transformation $\text{Ni(OH)}_2\text{-NiOOH}$ est contrôlé par diffusion.

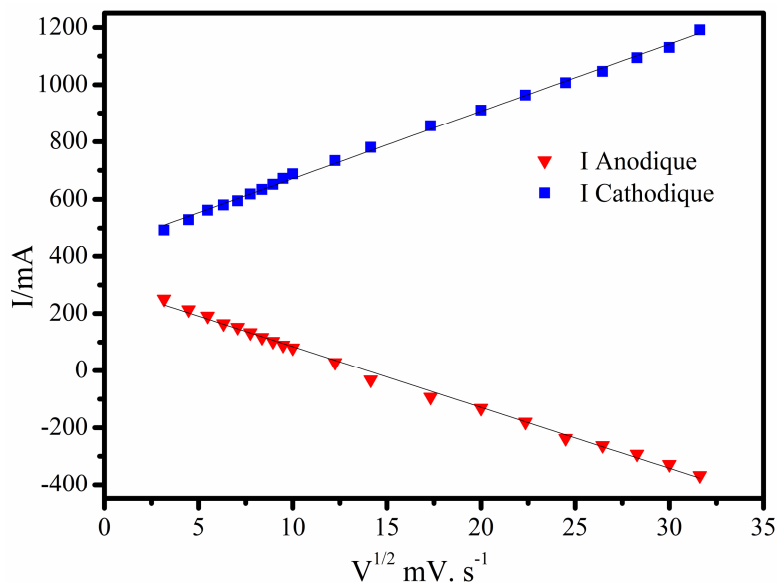


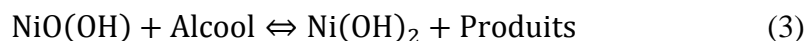
Figure VI.6 Dépendance des pics de nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur Ni(OH)₂/PGE

IV.3 Étude de l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol

IV.3.1 Étude de l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol par voltamètre cyclique

La courbe de l'électrooxydation de l'éthanol obtenue sur Ni(OH)₂/PGE est présentée sur la Figure IV. 7.

L'observation de près de cette courbe voltampérométrique montre que l'électrooxydation de l'éthanol en milieu alcalin est distinguée par deux pics anodiques. Le premier pic apparaît lors du balayage aller dans le sens anodique, alors que le deuxième pic apparaît pendant le balayage retour dans le sens cathodique avec une densité de courant plus faible. Nous remarquons également que le début de l'électrooxydation de l'alcool (pic 1) coïncide avec le début de formation de NiO(OH) sur le nickel. Ceci montre le rôle que joue la couche du NiOOH pour catalyser l'oxydation de l'alcool [6-11]:



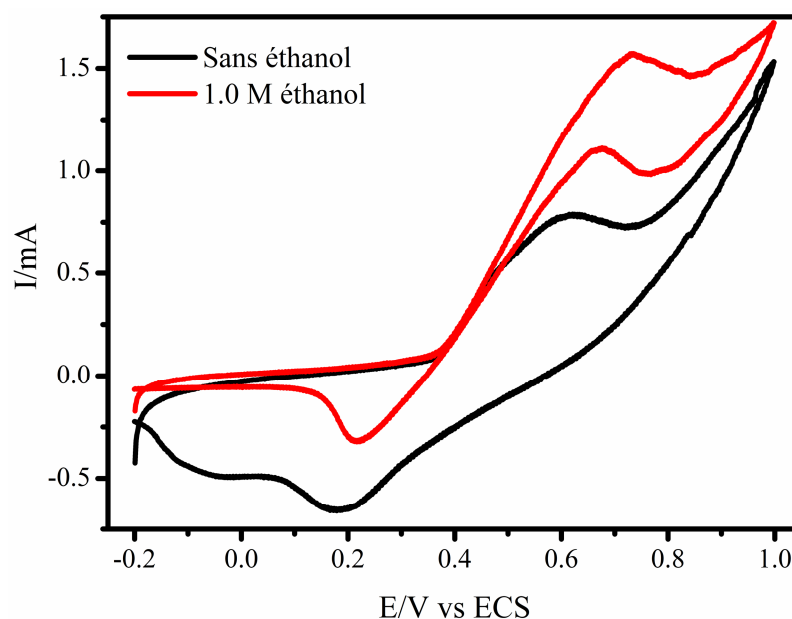


Figure IV.7 Voltampérométrie relative à l'électrooxydation de $\text{Ni(OH)}_2/\text{PGE}$ dans 0.1 M NaOH en absence (noir) et en présence et de 1,0 M d'éthanol (rouge), vitesse de balayage 50 mV/s

En conséquence, l'électrooxydation de l'éthanol réduit la quantité de NiO(OH) sur la surface des électrodes, ce qui explique la diminution de la densité de courant des pics cathodiques relatif à la réduction de NiO(OH) en Ni(OH)_2 .

IV.3.2 Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol

Afin de mieux caractériser les mécanismes d'oxydoréduction de l'électrooxydation de l'éthanol sur le dépôt obtenu (capteur), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur les courbes voltampérométriques.

Sur la figure IV.8 sont représentées les voltampérométries relatives à l'électrooxydation de l'éthanol pour différentes vitesses de balayage allant de 10 à 100 mVs^{-1} .

Nous pouvons remarquer que, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation dans les densités de courant, ainsi qu'un déplacement vers des potentiels anodiques.

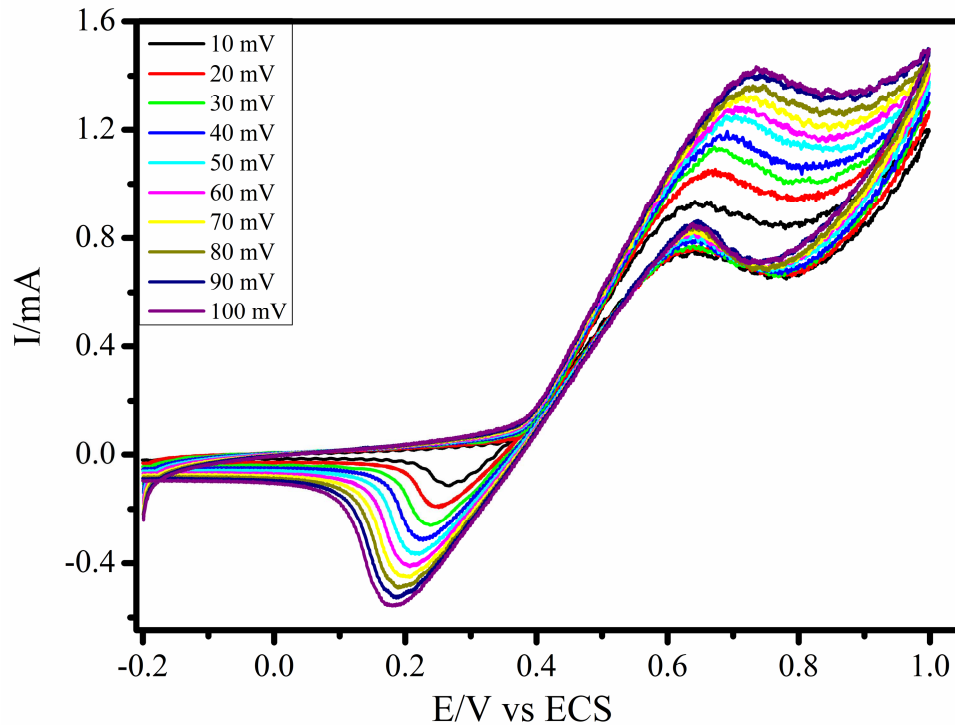
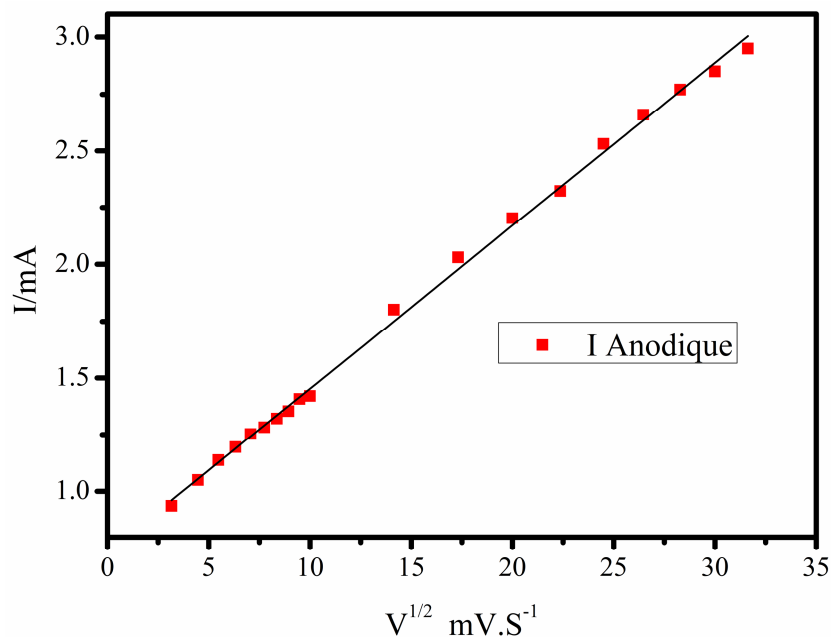


Figure IV.8 Voltampérogrammes de l'électrooxydation du glucose obtenus sur $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PGE}$ en fonction de la vitesse de balayage.

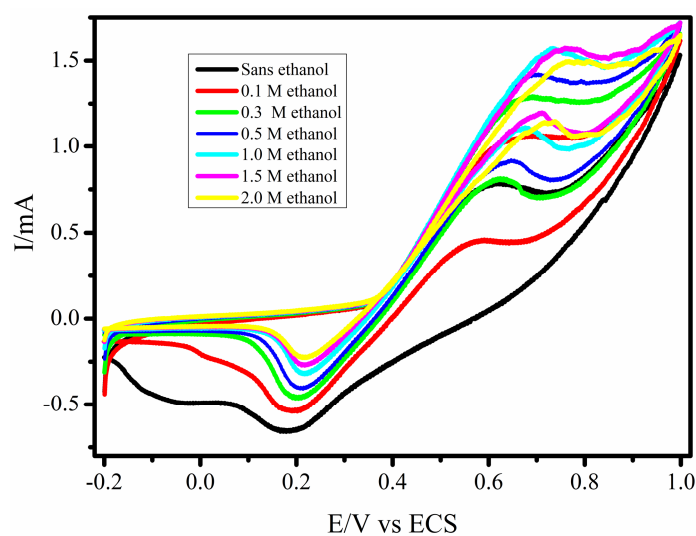
La variation de la densité de courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure IV.9) est linéaire sur toute la plage étudiée 10 à 100 mVs^{-1} , avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9980$). Ce qui suggère que l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol est contrôlée par un processus de diffusion [11-12]. De plus, le déplacement des potentiels des pics anodiques vers des valeurs anodiques avec l'augmentation de la vitesse de balayage indique l'irréversibilité du transfert de charge sur la surface du capteur.



Figures IV.9 Dépendance du pic anodique de l'électroxydation de l'éthanol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur Ni(OH)₂/PGE

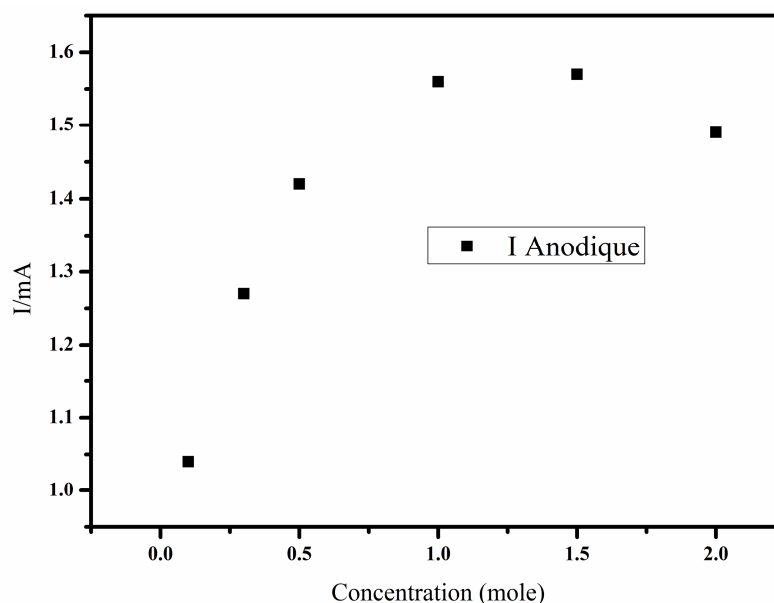
IV.3.3 Effet de la concentration de l'éthanol

L'électrooxydation de l'éthanol sur Ni(OH)₂/PGE à différentes concentrations a été effectuée dans une solution contenant 0,1 M de NaOH. La variation de la densité de courant et du potentiel du pic anodique en fonction de la concentration est représentée sur la figure IV.10.



Figures IV.10 Voltampérogrammes obtenus dans 0.1 m NaOH sur Ni(OH)₂/PGE à différentes concentrations d'éthanol, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

La variation de la densité est quasi linéaire avec un coefficient de régression linéaire égale à 99.7. Ce qui indique que le transfert de matière lors de l'électrooxydation de l'éthanol sur $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est un processus contrôlé par diffusion.



Figures IV.11 Dépendance du pic anodique de l'électrooxydation de l'éthanol en fonction de la concentration de l'éthanol obtenu sur $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PGE}$

IV.4 Détection ampérométrique de l'éthanol

Les performances des $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PGE}$ comme capteur de l'éthanol a été évaluées par la technique ampérométrique. Ces performances sont: la sensibilité, la limite de détection, le temps de réponse et le domaine de la linéarité.

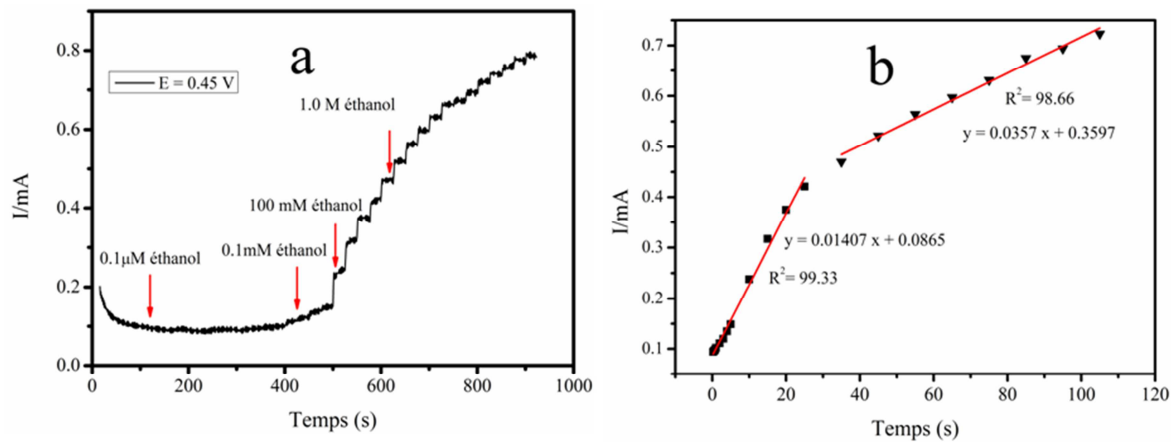
L'ampérométrie est une technique qui utilise la variation d'intensité du courant traversant une électrode indicatrice plongée dans une solution à doser [13-14].

La figure IV.12 montrent les courbes de réponse ampérométrique et les courbes d'étalonnage typique de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PGE}$ avec des additions successives de l'éthanol sous un potentiel de 0,50 V.

L'addition successive d'une quantité fixée de l'éthanol a eu comme conséquence une augmentation du courant anodique, en raison de l'oxydation électro-catalytique rapide de l'éthanol.

Après les additions successives de l'éthanol (Figures IV.12a), la réponse ampérométrique montre une augmentation en escalier avec un temps de réponse de 2s. La courbe d'étalonnage de Figure IV.12b montre deux très bonne plages linéaires l'une de 0.25-25 mM ($R^2= 0.9933$) et l'autre de 35-105 mM ($R^2=0.9866$) sur un grand intervalle de

concentrations ($1\mu\text{M}$ à 1.0 M) avec une sensibilité de $6250\ \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une limite de détection de $0,1856\ \text{mM}$.



Figures IV.12 courbes de réponse ampérométrique (a) et le courbe d'étalonnage typique (b) de $\text{Ni(OH)}_2/\text{PGE}$

Les performances obtenues de ce capteur sont par ailleurs très bien positionnées par rapport à ceux présentés dans la littérature, comme le montre le tableau IV.5. Sur ce même tableau, on peut aussi remarquer le $\text{Ni(OH)}_2/\text{PGE}$ montre des meilleurs performances par rapport

On présume que cette amélioration est due, entre autres, à l'augmentation de la surface spécifique du nanocomposite résultant de l'accentuation de sa porosité suite à l'incorporation de molécules de chrome.

Tableau IV.5. Comparaison des performances analytiques des mousses de nickel avec différentes références bibliographique distinguées à la détection de l'éthanol

| Electrode | Sensitivity ($\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | Linear range (mM) | LOD (μM) | Référence |
|---|---|---------------------------|-----------------------|------------|
| Pd-Ni/SiNWs | 7480 ($\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | - | 6 μM | [26] |
| Pd-Ni/SiNWs | 760 ($\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | - | 10 μM | [26] |
| Pd/Ni/Si MCP | 992 ($\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | 0-60 mM | 16.8 μM | [27] |
| Ni/CNT ^a /Si | 0.29-14.81 $\mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ | 0.05-0.6mM | - | [28] |
| Ni/Pt/Ti/Al ₂ O ₃ | 30.8 $\mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ | 0.08295-0.49772 mM | - | [29] |
| Pd-Ni/SiNWs ^b | 760($\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | 0-20.4mM | 10 μM | [30] |
| Thionine-CNF ^c /AOD ^d | 4.1 $\mu\text{A mM}^{-1}$ | 0.002-0.252 mM | 1.7 μM | [31] |
| NiCFP ^e | 0.33 $\mu\text{A mM}^{-1}$ | 0-87.5mM | 250 μM | [32] |
| Ni-doped SnO ₂ nanomaterials | 2.3148 $\mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ | 0.000001mM-1.0 mM | 600 μM | [33] |
| Ni(OH) ₂ /PGE | 6250 $\mu\text{A.cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ | 0.25 -25mM 35mM-105 mM | 185.6 mM | Ce travail |

Df :

^a CNT: carbon nanotubes.

^b SiNWs: silicon nanowires.

^c CNF: carbon nanofiber.

^d AOD: alcohol oxidase

^e NiCFP: nickel nanoparticle-loaded carbon fiber paste.

Dans le présent chapitre, nous avons étudié les caractéristiques morphologiques des surfaces des électrodes à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB).

Nous avons également étudié électrochimiquement « avec » et « sans » chargement de l'éthanol l'activité électrocatalytique de capteur Ni(OH)₂/PGE ainsi que ses performances vis-à-vis la détection de l'éthanol.

Les résultats obtenus sur Ni(OH)₂/PGE, ont montré une sensibilité très élevée, atteignant 6250 $\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ sur une gamme linéaire allant jusqu'à 1.0 M, et présentant une limite de détection de 0,1856 mM.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] N. K. Chaudhari, H. Jin, B. Kim and K. Lee, Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting, *Nanoscale* (2017), **9**, 12231-12247
- [2] C. W. Kung, Y. H. Cheng, K. C. Ho, Single layer of nickel hydroxide nanoparticles covered on a porous Ni foam and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *Sensors and Actuators* (2014), **204**, 159-166.
- [3] P. K. Kannan, C. S. Rout, High performance non-enzymatic glucose sensor based on one-step electrodeposited nickel sulfide, *Chem. Eur. J* (2015), **21**, 9355 -9359.
- [4] G. Başkaya, Y. Yıldız, A. Savk, T. O. Okyay, S. Eriş, H. Sert, F. Şen, Rapid, sensitive, and reusable detection of glucose by highly monodisperse nickel nanoparticles decorated functionalized multi-walled carbon Nanotubes, *Biosensors and Bioelectronics* (2017), **91**, 728-733.
- [5] H. Guo, Z. Huang, Y. Zheng, S. Weng, Electrodeposition of nickel nanoparticles modified glassy carbon electrode for nonenzymatic glucose biosensing, *Int. J. Electrochem. Sci* (2015), **10**, 10703-10712.
- [6] A. Ciszewski, I. Stepniak, Non-enzymatic sensing of glucose using glassy carbon electrode modified with organometallic complex of nickel, *Int. J. Electrochem. Sci* (2015), **10**, 8298-8307.
- [7] K. Pinwattana, R. Janmanee, A simple strategy to fabricate electrochemical sensor based on nickel nanoparticles modified glassy carbon electrode for the determination of glucose in urine, *International Journal of Science* (2015), **12**(2), 29-38.
- [8] Y. Yang, Y. Wang, X. Bao, H. Li, Electrochemical deposition of Ni nanoparticles decorated ZnO hexagonal prisms as an effective platform for non-enzymatic detection of glucose, *J. Electroanal. Chem.* (2016), 1-38.
- [9] Y. Zhao, G. Gu, S. You, R. Ji, H. Suo, C. Zhao, F. Liu, Preparation of Ni(OH)₂ nanosheets on Ni Foam via direct precipitation method for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *J. Royal Society of Chemistry* (2013), 1-6.
- [10] Hakim BELKHALFA, Elaboration de biocapteurs non-enzymatique de glucose à base de nanostructures de carbone et d'hydroxydes métalliques, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, thèse de doctorat en Sciences Physiques, 2017.
- [11] M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontie, T. Derabla, Facile synthesis of Ni(OH)₂ modified disposable pencilgraphite electrode and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *Electroanalysis* (2018), **30**, 1-9.

- [12] M. Nacef, M. L. Chelaghmia, A. M. Affoun, M. Pontie, Electrochemical investigation of glucose on a highly sensitive nickel-copper modified pencil graphite electrode, *Electroanalysis*(2018), 30, 1-9.
- [13] S. A. Shabbir , S. Shamaila, N. zafar, A. Bokhari, A. Sabah, Nonenzymatic glucose sensor with high performance electrodeposited Nickel/Copper/Carbon Nanotubes nanocomposite electrode, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2018), 18, 1-25.
- [14] L. Zhang, C. Ye, X. Li, Y. Ding, H. Liang, G. Zhao, Y. Wang, A CuNi/C nanosheet array based on a metal-organic framework derivate as a supersensitive non-enzymatic glucose sensor , *Nano-Micro Lett.* (2018), 28, 1-10.
- [15] K. Xia, C. Yang, Y. Chen, L. Tian, Y. Su, J. Wang, L. Li, In situ fabrication of Ni(OH)₂ flakes on Ni foam through electrochemical corrosion as high sensitive and stable binder-free electrode for glucose sensing, *Sensors and Actuators* (2017), 240, 979-987.
- [16] I. wang, y. xie, c. wei, x. lu, x. li, y. song, Hierarchical NiO Superstructures/Foam Ni electrode derived from Ni metal-organic framework flakes on Ni Foam for glucose sensing, *Electrochimica Acta* (2015), 174, 846-852.
- [17] Q. Xiao, X. Wang, S. Huang, Facile synthesis of Ni(OH)₂ nanowires on nickel foam via one step low-temperature hydrothermal route for non-enzymatic glucose sensor, *Materials Letters* (2017), 198, 19-22.
- [18] W. Maoa, H. He, Z. Ye, J. Huang, Three-dimensional graphene foam integrated with Ni(OH)₂ nanosheets as a hierarchical structure for non-enzymatic glucose sensing, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2019) , 832, 275-283.
- [19] D.M. Nguyen, L.G. Bach, Q.B. Bui, Hierarchical nanosheets based on zinc-doped nickel hydroxide attached 3D framework as free-standing nonenzymatic sensor for sensitive glucose detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2019), 837, 86-94.
- [20] X. Wang, H. Jian, Q. Xiao, S. Huang, Insitu fabrication of 3D flower-like NH₄NiPO₄ on Ni Foam without nickel salts added for high sensitive nonenzymatic glucose detection, *Materials Research Bulletin* (2018) , 100, 407-412.
- [21] M. Wang, D. He, M. Huang, X. Wang, P. Jiang, In situ growth of Ni-B nanoparticles on Ni Foam: an efficient 3D integrated anode for enzyme-free glucose detection, *Journal of Alloys and Compounds* (2019), 786, 530-536.
- [22] A. Gaoa, X. Zhang, X. Peng, H. Wua, L. Bai, W. Jin, G. Wua, R.g Hanga, P. K. Chu, In situ synthesis of Ni(OH)₂/TiO₂ composite film on NiTi alloy for non-enzymatic glucose sensing, *Sensors and Actuators* (2016), 232, 150-157.

- [23] A. Safavi, N. Maleki, E. Farjami, Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode, *Biosensors and Bioelectronics* (2009) ,24,1655-1660.
- [24] Y. Fan,Z. Yang, X. Cao, P. Liu, S. Chen, Z. Cao, Hierarchical macro-mesoporous Ni(OH)₂for nonenzymatic electrochemical sensing of glucose, *Journal of The Electrochemical Society*(2014),161, 201-206
- [25] L. Chen, X. Kong, D. Yan, M. Wei, X. Duan, Fabrication of Acid Violet 34/Nickel Hydroxide Ultrathin film and its electrocatalytic performance for glucose, *Electroanalysis*(2012), 24, 1192-1200.
- [26] Bairui T, Jian Z, Shichao H, Lijuan W, An amperometric ethanol sensor based on a Pd–Ni/SiNWs electrode ,*Sensors and Actuators B* 142 (2009) 298–30
- [27] Jing S, Pengliang I, Fei W, Hui P, Pingxiong Y, Lianwei W, Qingjiang, Paul K. C, Pd/Ni/Si-microchannel-plate-based amperometric sensor for ethanol detection ,*Electrochimica Acta* 56 (2011) 4197–4202
- [28] Y.S. Chen, J.H. Huang, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2010) 207.
- [29] Y. Weng, J.F. Rick, T. Chou, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2004) 41.
- [30] B.R. Tao, J. Zhang, S.C. Hui, L.J. Wan, *Sens. Actuators B: Chem.* 142 (2009) 298.
- [31] L. Wu, M. McIntosh, X.J. Zhang, H.X. Ju, *Talanta* 74 (2007) 387.
- [32] L. Wu, M. McIntosh, X.J. Zhang, H.X. Ju, *Talanta* 74 (2007) 387.
- [33] Mohammed M. Rahman, Aslam Jamal, Sher Bahadar Khan , M. Faisal, Highly sensitive ethanol chemical sensor based on Ni-doped SnO₂ nanostructure materials, *Biosensors and Bioelectronics* 28 (2011) 127–134

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au développement d'une nouvelle électrode en mine de graphite modifiée avec l'hydroxyde de nickel ($\text{Ni(OH)}_2/\text{PGE}$) pour les futures générations de capteurs électrochimiques non-enzymatiques de l'éthanol.

Pour cela une couche de nanoparticules de nickel a été électrodéposée sur toute la surface du support carboné, en utilisant une simple technique électrochimique

La morphologie de la surface du PGE avant et après le dépôt électrochimique de nickel a été caractérisée par FE-SEM et AFM. Les images obtenues ont montré que la surface du PGE non modifiée était presque plate et composée principalement de grandes inégalités. Après modification électrochimique, des nanoparticules de nickel uniformes et hautement distribuées sur toute la surface du support carboné avec un diamètre moyen d'environ 200 nm ont été observées avec une microstructure morphologique tridimensionnelle (3D).

Selon les images AFM 3D, la surface de l'électrode modifiée était relativement rugueuse et la rugosité moyenne R_a était de 622,1 et 814 nm pour PGE et Ni/PGE respectivement.

La formation d'une électrode plus rugueuse Ni/PGE indique qu'une plus grande surface est exposée dans les expériences électrochimiques, suggérant la possibilité d'un comportement électro-catalytique plus important.

Les études électrochimiques ont été effectuées « avec » et « sans » chargement d'éthanol, les résultats obtenus par voltamétrie cyclique ont montré que l'électrode modifiée avec le nickel a montré une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis la réaction d'oxydation de l'éthanol.

Les performances de $\text{Ni(OH)}_2/\text{PGE}$ vis-à-vis la détection de l'éthanol dans les milieux alcalins ont été évaluées par ampérométrie.

Les résultats obtenus ont montré une sensibilité très élevée, atteignant $6250 \mu\text{A.mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ sur une gamme linéaire allant jusqu'à 105 mM, et présentant une limite de détection de 0.1856 mM,

Les performances obtenues de ces capteurs sont par ailleurs très bien positionnées par rapport à celles présentées dans la littérature.

Ainsi, le travail présenté dans ce manuscrit est une contribution à la recherche sur l'utilisation et l'association de nanomatériaux pour la mise au point de capteurs non-enzymatiques utilisables dans la détection électrochimique de l'éthanol.