



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences Techniques

Filière : Génie de Procédés

Spécialité : Génie de Procédés de l'environnement

Présenté Par :

Bouguetta Linda

Arar Fatima Zohra

Thème :

**Elaboration D'un Capteur Electrochimique Pour La Détection De  
Polluants (Plomb)**

Soutenu publiquement le : 10 /06/2023

Devant le jury composé de :

M. <b>BACHA Oussama</b>	M.C.B. (UKM Ouargla)	Président
Mme. <b>BAKA WIDAD</b>	M.C.B. (UKM Ouargla)	Examinatrice
M. <b>Belkhalifa Hakim</b>	M.R.A. (CRAPC Ouargla)	Encadreur

Année Universitaire : 2022 - 2023

***Dédicace***

*Je dédie ce mémoire :*

*A ma très chère mère et mon cher père pour leur affection et leur amour*

*Que dieu les garde et les protège*

*A mon cher fiancé « Abd-Alhak » pour son encouragement et son amour*

*A mes frères et sœurs*

*Houssam, Issam, Mohammed Ayoub, Ahmed Amine, Aicha et Wissam*

*A mes tentons et tantes pour leur aide et encouragement*

*Mohammed, Abd-El-Rahim et Chaïma*

*A mes toutes amies et spécialement Asma, Latifa, Yamina, Mariam, Bothaina et ma binôme Fatima Zohra*

..... *Linda* .....

***Dédicace***

*Je dédie ce mémoire :*

*A mon cher père que dieu ait son âme pour leur affection et leur amour et tout ce qui m'avait donné*

*A ma chère mère pour son encouragement et son amour*

*A mes frères et sœurs*

*Jahida, Tasnim, Merieme, Mohammed Jonaidi*

*A mes tantons et tantes pour leur aide et encouragement*

*Abd El-Sattar, Adnan et Olaya*

*A mes toutes amies et spécialement ma binôme Linda*

..... *Fatima Zohra* .....

## ***Remerciements***

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au plateau technique d'analyses physico-chimiques -PTAPC- CRAPC- de l'université KASDI MERBAH -OUARGLA.*

*Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant, de nous avoir permis d'arriver à ce niveau d'études.*

*On exprime notre profonde gratitude à notre encadrant de mémoire Dr. Hakim BELKHALFA, maitre de recherche « A » à l'université de M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES et Chercheur associé au plateau technique d'analyses physico-chimiques -PTAPC- CRAPC, qui nous a initiée à la recherche, il a été pour nous un guide et on lui doit beaucoup pour les précieux conseils qu'il nous a donné. On lui adresse tous nos sincères respects pour sa disponibilité et sa grande gentillesse. On tient à remercier les membres de jury, qui ont bien voulu examiner notre travail, on les prie d'accepter nos sincères remerciements.*

## Résumé :

Au cours des dernières décennies, les capteurs et les biocapteurs électrochimiques ont connu un développement considérable en raison de leur simplicité, fiabilité, rapidité et sélectivité. Ils ont constitué les alternatives les plus séduisantes pour les méthodes analytiques classiques dans des domaines aussi variés que l'agro-alimentaire, la médecine et la biologie clinique, ou le contrôle de la qualité de l'environnement. Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés, dans un premier volet, aux développements des capteurs électrochimiques (capteurs à base des polymères, Biocapteurs). L'élaboration de ces capteurs électrochimiques a été dédiée à la détection des polluants à savoir le plomb. La détection du Plomb a été réalisée par différentes approches compétitives en utilisant un capteur électrochimique. Dans un deuxième volet, Nous nous sommes aussi parvenus à démontrer la fiabilité de ce dispositif à la détection du plomb. Les résultats trouvés ont montré que les capteurs électrochimiques sont très prometteurs pour la détection de polluants (Plomb).

## Abstract:

Over the last few decades, electrochemical sensors and biosensors have undergone considerable development for their simplicity, reliability, speed and selectivity. They have become the most attractive alternatives to conventional analytical methods in fields as varied as agri-food, medicine, clinical biology and environmental quality control. In this research project, we first focused on the development of electrochemical sensors (polymer-based sensors, Biosensors). The development of these electrochemical sensors was dedicated to the detection of pollutants, namely lead. Lead detection has been achieved by various competitive approaches using an electrochemical sensor. In a second stage, we also succeeded in demonstrating the reliability of this device for lead detection. The results showed that electrochemical sensors are very promising for pollutant (lead) detection.

## ملخص

في العقود الأخيرة ، شهدت أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية وأجهزة الاستشعار الحيوية تطورا كبيرا بسبب بساطتها وموثوقيتها وسرعتها وانتقائيتها، لقد كانت البدائل الأكثر جاذبية للطرق التحليلية التقليدية في مجالات متنوعة مثل تجهيز الأغذية والطب والبيولوجيا السريرية أو مراقبة الجودة البيئية في هذا العمل البحثي ، ارتكز اهتمامنا في البداية على تطوير أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية (أجهزة الاستشعار القائمة على البوليمر، أجهزة الاستشعار الحيوية)

من خلال هذه الدراسة تم تكريس تطوير هذه المستشعرات الكهروكيميائية للكشف عن الملوثات (الرصاص) حيث تم الكشف عن الرصاص من خلال مناهج تنافسية مختلفة باستخدام جهاز الاستشعار الكهروكيميائي .

في الفصل الثاني ، تمكنا أيضا من إثبات موثوقية هذا الجهاز للكشف عن الرصاص , حيث أظهرت النتائج التي تم العثور عليها أن أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية واعدة جدا للكشف عن الملوثات (الرصاص).

## Liste de figures

Figure	Titre	page
Figure I.1	Schéma de principe de fonctionnement du biocapteur	4
Figure I.2	Différents types de bio récepteurs	6
Figure I.3	Schéma de principe d'un capteur	7
Figure I.4	Les principaux composants d'un capteur	8
Figure I.5	Schéma de principe de fonctionnement du récepteur électrochimique	12
Figure I.6	Schéma l'oxyde de graphène	13
Figure I.7	Schéma de l'oxyde de graphène réduit	13
Figure I.8	Structure chimique passer de graphène à oxyde de graphène réduit	14
Figure II.1	Solution colloïdales	17
Figure II.2	Galaxy carbone	17
Figure II. 3	Ultrasons	18
Figure II.4	Solution pbs	18
Figure II.5	Solution plomb	19
Figure II.6	Cellules Electrochimiques	20
Figure III.1	L'image MEB RGE	21
Figure III.2	Cv avec différentes concentrations du plomb	21
Figure III.3	Courbe d'étalonnage	22
Figure III.4	La sélectivité	23
Figure III.5	La reproductibilité	24

**Listes de abréviations**

<b>-RGO</b>	Oxyde de Graphène réduit
<b>-ZnO</b>	L'Oxyde de Zinc
<b>- ET</b>	Electrode de travail
<b>- CE</b>	Contre Electrode
<b>- ER</b>	Electrode de Reference
<b>-GO</b>	Oxyde de Graphène
<b>-Pb</b>	Le Plomb
<b>-MEB</b>	Microscope electronique a balayage



## SOMMAIRE

Introduction Générale .....	1
Chapitre I : Généralités .....	3
I.1 - Biocapteurs .....	4
I.1.1 - Introduction .....	4
I.1.2 Définition .....	4
I.1.3 - Caractéristiques des biocapteurs .....	4
I.1.4 - Principe de biocapteurs .....	5
I.1.5 - Classification des biocapteurs .....	6
I.1.6 - Type de biocapteur .....	6
Biocapteurs électrochimiques .....	6
Biocapteur piézoélectrique .....	6
Biocapteurs optiques : .....	6
I.1.7. Éléments de reconnaissance d'un biocapteur .....	6
I.2 – Le Capteur .....	7
I.2.1 – Introduction.....	7
I.2.2. Constitution d'un capteur .....	7
I.2.2 – Définition.....	8
I.2.3 - Rôle du capteur .....	8
I.2.5 - Classification de capteur.....	8
Les capteurs passifs .....	8
Les capteurs actifs .....	8
I.2.6 - Type de capteur .....	9
I.2.6.1 - Capteurs Fluorimétriques .....	9
I.2.6.2 - Capteurs colorimétriques .....	9
I.2.6.3 - Capteurs électrochimiques .....	9
I.2.7 – Le fonctionnement des capteurs .....	10
I.2.8 - Les principaux composants d'un capteur .....	10
I.2.9 Caractéristiques métrologiques du capteur .....	12
I.3 - Capteur électrochimique.....	12
I.3.1 - Introduction .....	12
I.3.2 - Définition : .....	13
I.3.3 - Type de captures électrochimiques .....	13

Capteur potentiométrique .....	13
Capteurs ampérométriques .....	13
Capteurs conductimétriques .....	13
I.3.4 - Caractéristiques essentielles des capteurs électrochimiques .....	13
I.3.5 - Principe d'un capteur électrochimique .....	14
I.4 - Transducteur .....	14
I.4.1 - Type transducteur .....	14
I.4.2- Les propriétés électroniques du graphène dépendent de la structure des bords ....	15
I.4.2 - L 'oxyde de Graphène (GO) .....	15
I.4.3 - L'oxyde de Graphène réduit (RGO) .....	16
I.4.4 - Différence entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit .....	16
I.4.5 – Les propriétés de l'oxyde du graphène .....	17
Chapitre II : Procédures expérimentales .....	18
II.1- le synthèse des produites .....	19
II.1.1-Matériels de laboratoire et produits et appareillages utilisés.....	19
Appareillages et équipements .....	19
Verreries .....	19
Les produits .....	19
II.2- Détection des polluant.....	19
II.2.1- préparation des solutions colloïdales .....	19
II.3- Ultrason .....	21
II.4- Préparation solution tampon (PBS) .....	21
II.4.1- Le But PBS .....	22
II.5- Préparation de la solution du plomb (Pb) .....	22
II.6- La cellule électrochimique .....	23
II.7- Mesures électrochimique .....	24
Chapitre III : Résultats et discussion.....	25
III.1- Propriétés morphologiques .....	26
III.2- Propriétés électrochimiques.....	27
III.3- Etalonnage .....	28
III.4- Sélectivité .....	28
III.5- Reproductibilité .....	29
III.6- Stabilité.....	30

Conclusion Générale.....	31
Références bibliographiques .....	32

## Introduction Générale

L'eau est un composé chimique ubiquitaire sur la terre. C'est une substance inodore, incolore et sans vapeur essentielle pour tous les organismes vivants connus. Elle se trouve en général dans son état liquide, et possède à température ambiante des propriétés unique : c'est un solvant très efficace. Pour cette raison, l'eau quand il se trouve sur terre n'est qu'exceptionnellement un composé chimique pur formé de deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène, On la note H<sub>2</sub>O.[1]

L'obtention d'une eau pure à l'heure actuelle est devenue difficile du fait de la multiplicité des voies de pollution de l'eau, qu'elle soit biologique, chimique ou physique, mettant gravement en danger les organismes vivants et perturbant l'équilibre écologique..[2]

Les capteurs électrochimiques sont plus spécifiquement basés sur la détection de processus redox Ils sont un groupe de capteurs chimiques.

Les capteurs électrochimiques offrent de faibles coûts initiaux, une large gamme de mesure (y compris le carbone, les métaux, les semi-conducteurs et les polymères conducteurs), d'excellentes performances analytiques en raison de leur haute sélectivité (ce qui les rend idéaux pour l'analyse de traces), le potentiel de miniaturisation du système de mesure, et le respect des normes environnementales. Pour la détection de métaux en milieu aqueux, les capteurs électrochimiques, adaptés à l'analyse de traces, permettent un examen in situ.[3]

Les métaux lourds tels que le plomb peuvent être détectés à l'aide de capteurs électrochimiques dans diverses sources environnementales, notamment le sol, l'eau et l'air. Lorsque l'échantillon est exposé à un métal lourd, ces outils électrochimiques permettent de mesurer les réactions électrochimiques qui se produisent lorsque le polluant, par exemple le plomb, est présent. Le plomb est détecté à l'aide d'appareils électrochimiques, qui sont des outils de détection utiles. L'instrumentation électrochimique est fréquemment utilisée en conjonction avec des méthodes analytiques telles que la spectroscopie atomique et la spectroscopie à rayons X pour déterminer rapidement et avec précision les niveaux de plomb dans les échantillons. Ces informations sont nécessaires pour surveiller la qualité de l'eau potable et pour identifier les sources de pollution de l'environnement.

A travers ce mémoire, nous visons à travailler sur l'élaboration d'un capteur électrochimique de plomb à base d'oxyde de Graphene réduit et l'oxyde de Zinc (RGO/ZnO).

Notre mémoire s'articule sur trois parties :

La chapitre 1 traite des généralités sur CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE.

.Le chapitre 2 porte sur le procédé expérimental que nous vous utilisé

.Le chapitre 3 les résultats des mesures sont présentés et discutés

## **Chapitre I : Généralités**

## **I.1 - Biocapteurs**

### **I.1.1 - Introduction**

Le premier modèle de capteur de glucose a été créé par Clark en 1962. Une technique de détection analytique est connectée pour la première fois un dispositif électrochimique (une électrode à oxygène) à une enzyme (glucose oxydase). Une molécule d'oxygène moléculaire  $O_2$  a été utilisée dans le processus de glucose oxydase convertissant le glucose présent près de l'électrode en gluconolactone. Lorsque Clark réduisait l' $O_2$ , le courant qu'il produisait était directement proportionnel à la concentration d' $O_2$  et, par conséquent, inversement proportionnel à la concentration de glucose. Depuis lors, cette idée a été encore améliorée, aboutissant à des instruments capables de détecter de nombreux composés supplémentaires en plus du glucose. L'utilisation de dispositifs implantés in vivo est désormais possible grâce aux développements dans le domaine des biocapteurs [4].

### **I.1.2 Définition**

Dispositif qui utilise un élément biologique pour transformer une réaction chimique en un signal électrique ou optique pouvant être analysé et interprété, dans le détecteur de molécules ou de mesurer le dosage de substances [5].

Outil ou système analytique constitué d'un composé biologique immobilisé, appelé « ligand », dépend d'un transducteur qui transforme le signal biochimique en un signal physique quantifiable. L'élément biologique immobilisé reconnaît une substance cible dans un milieu complexe. Le transducteur a traduit les modifications physico-chimiques issues de la reconnaissance parmi le bio récepteur et la molécule cible en un signal électrique mesurable et corrélable à la concentration en substance cible dans le milieu. Selon l'Union Internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC), un biocapteur doit être petit et compact, avoir un signal réversible, donner des déterminations précises (réactions on-off) et établir une connexion réelle entre le matériel biologique et le transducteur [6].

### **I.1.3 - Caractéristiques des biocapteurs**

Il s'agit ici des caractéristiques qui servent à évaluer un capteur et ses qualités analytiques. Les caractéristiques les plus utilisées sont les suivantes :

1.Sélectivité : c'est la capacité du biocapteur à distinguer entre des substrats différents.

C'est un paramètre qui dépend principalement du composant biologique, bien que parfois le choix du transducteur puisse contribuer à la sélectivité.

2. Sensibilité : Ce paramètre correspond au rapport entre l'accroissement de la réponse du capteur et la variation correspondante de la grandeur à mesurer.

3. Reproductibilité : c'est parmi les paramètres les plus importants. Il indique la capacité du biocapteur à donner des réponses très voisines pour des mesures répétées de la même quantité de la grandeur à mesurer ..

4. Exactitude : C'est l'accord entre le résultat de la mesure et la valeur vraie de la grandeur mesurée et l'écart est appelé erreur absolue.

5. Limite de détection : C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée par le biocapteur d'une façon significativement différente du bruit de fond [7].

#### I.1.4 - Principe de biocapteurs

Un biocapteur (aussi appelé bio détecteur ou biosenseur) peut se définir comme appareil analytique comprenant une composante biologique qui est couplée avec un appareil de mesure physico-chimique nommé transducteur. En effet, la composante biologique réagit avec l'échantillon à analyser. Elle capte donc l'analyte, pour traduire cette réaction en un signal qui est quantifiable par le système transducteur-processeur. Le processeur sert à modéliser les données afin de les visualiser de façon appropriée. En général, les biocapteurs sont construits de manière à ce que le signal produit soit proportionnel à la concentration de l'analyte [8].

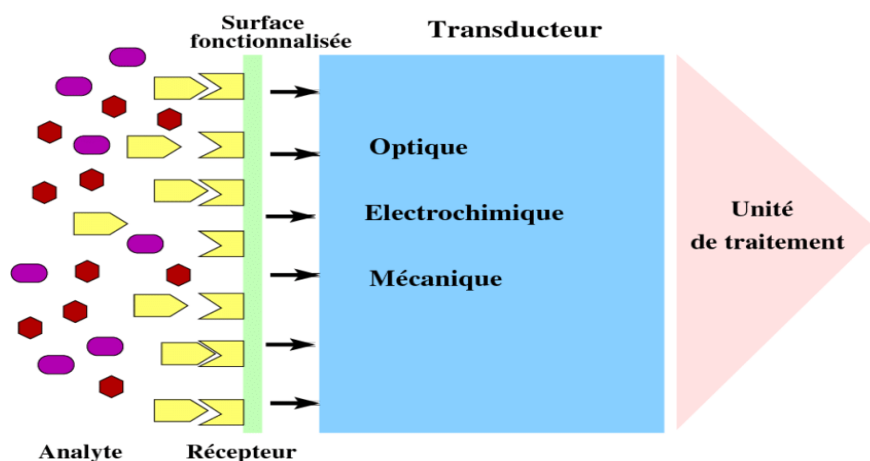


Figure I.1 : Schéma de principe de fonctionnement du biocapteur [27].



### **I.1.5 - Classification des biocapteurs**

**Les biocapteurs peuvent être classés selon :**

- La reconnaissance moléculaire utilisée (bio récepteur) : biocapteurs immunologiques, membranaires, à ADN, à microorganismes ou enzymatiques.
- Le transducteur associé : biocapteurs optiques, thermiques, mécaniques ou électrochimiques [9].

### **I.1.6 - Type de biocapteur**

#### **➤ Biocapteurs électrochimiques**

Au cours d'un processus d'interaction biochimique, le biocapteur électrochimique réagit au transfert d'électrons, à la consommation d'électrons ou à la création d'électrons. Contrairement à la majorité des autres biocapteurs, cette classe de capteurs se prête exceptionnellement bien à la réduction des effectifs, ce qui les rend extrêmement importants. Les capteurs conductimétriques, potentiométriques et ampérométriques sont les trois catégories [10].

#### **➤ Biocapteur piézoélectrique**

Les (bio)capteurs piézoélectriques mesurent des variations de masse à leur surface, Le principe de ces transducteurs repose sur les propriétés piézoélectriques des matériaux utilisés. L'effet piéze direct correspond au phénomène qui a lieu lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte mécanique appliquée sur ses faces : la déformation du cristal s'accompagne d'une polarisation électrique dont l'amplitude est proportionnelle à la contrainte appliquée [11].

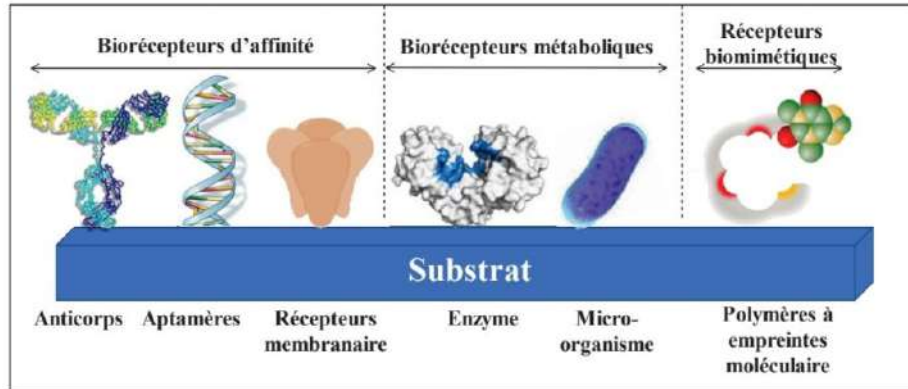
#### **➤ Biocapteurs optiques :**

(Bio) capteur optique Le (bio) capteur optique est un dispositif qui transforme la modification biochimique en information sous forme d'une grandeur optique. Ces informations, transportées par la lumière, sont la base du (bio) capteur optique qui forme le plus large groupe de transducteurs qui sont liés à la mesure de la lumière absorbée ou émise, Les principaux atouts de ces capteurs sont généralement leur caractère non destructif qui autorise des mesures in situ et en temps réel, une insensibilité aux interférences électromagnétiques et une sensibilité de détection élevée [12].

### **I.1.7. Éléments de reconnaissance d'un biocapteur**

Les biorécepteurs, une classe de composants de reconnaissance biologique, sont à la base de la technologie des biocapteurs. Un biorécepteur est une entité moléculaire qui emploie un processus de reconnaissance biochimique particulier par définition [12]. Sa décision est

influencée par un certain nombre de facteurs, notamment sa longévité, sa stabilité et sa facilité d'utilisation. Selon leur type d'action, les biorécepteurs sont classés dans la Figure I.2 (biorécepteurs d'affinité, qui se lient typiquement à l'analyte sans l'altérer, biorécepteurs catalytiques et récepteurs biomimétiques) [13].



**Figure I.2: Différents types de biorécepteurs [13].**

## I.2 – Le Capteur

### I.2.1 – Introduction

La chaîne d'acquisition permet de transformer une grandeur à mesurer en un signal électrique exploitable. Les capteurs sont les premiers des quatre éléments d'un système d'acquisition de données. Ils permettent de transformer une grandeur physico-chimique à mesurer GM (température, concentration d'un gaz ...) en un signal électrique de sortie Se (tension, intensité...).[14].

### I.2.2. Constitution d'un capteur

Certains capteurs sont des capteurs dits "composites", qui sont constitués de deux éléments et ont chacun un rôle spécifique :

Ce composant répond sélectivement aux changements de taille à la mesure, ou le corps du test. Sa fonction est de transformer cette quantité en une quantité physique quantifiable.

Le corps d'épreuve est relié à un élément de transduction, qui convertit les réactions du corps d'épreuve en une quantité physique utile [15].

## I.2.2 – Définition

Un capteur est un dispositif capable de transformer un mesurande, grandeur d'entrée qui peut être physique, chimique ou biologique, en un signal électrique mesurable (charge, tension, fréquence, courant ou impédance) [16]. (Figure1)



Figure I.3 : Schéma de principe d'un capteur [15].

## I.2.3 - Rôle du capteur

Nous séparons les grandeurs physiques liées à des événements climatiques, géométriques, voire lumineux ou temporels parmi les informations de toutes sortes arrivant de notre environnement. Le travail du capteur est de transformer ces différentes grandeurs physiques en quelque chose qui peut être traité.

De plus, la mesure de présence identifie la présence d'un "objet" à proximité ;

- Mesure l'emplacement, le déplacement ou le niveau d'un objet animé à tout moment pendant la rotation ou la translation ;
- Mesure de vitesse : révèle la vitesse angulaire ou linéaire d'un « objet
- Mesure d'accélération, de vibration ou de choc.
- Mesures de pression, de débit, de force et de couple
- Mesure de l'humidité et de la température [17].

## I.2.5 - Classification de capteur

Il y a deux classifications dans le capteur

### Les capteurs passifs

Capteurs passifs Ils sont constitués d'un matériau spécifique dont l'impédance (résistance, capacité ou inductance) est sensible au mesurande. résume, en fonction du mesurande, les matériaux et les effets utilisés pour réaliser la mesure. [18].

## **Les 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) [19].

### **I.2.6 - Type de capteur**

#### **I.2.6.1 - Capteurs Fluorimétriques**

La capacité des molécules dotées d'un système de conjugaison électronique, telles que les cycles aromatiques et les conjugaisons, à produire de la lumière en fluorescence est à la base du fonctionnement du capteur fluorimétrique. Les fluorophores sont le nom donné à ces composés, qui peuvent se combiner avec le mercure à l'aide d'atomes donneurs. Cette caractéristique permet d'évaluer et de quantifier directement la quantité de métaux dans l'échantillon.

#### **I.2.6.2 - Capteurs colorimétriques**

Les capteurs colorimétriques fonctionnent en détectant les changements de couleur qui se produisent lorsqu'un élément est présent dans la solution testée. Ce changement de couleur notable se produit immédiatement après le contact avec l'analyte. Un spectrophotomètre UV-Visible est utilisé pour détecter la force du signal, qui est proportionnelle à la quantité de métaux présente dans l'échantillon. Par conséquent, cette méthode fonctionne avec des mesures en personne et en temps réel.

#### **I.2.6.3 - Capteurs électrochimiques**

La chimie de transduction électrochimique est activement poursuivie comme une excellente alternative dans les recherches menées pour produire des capteurs pour la détection de métaux dans l'eau. En effet, l'électrochimie permet la création directe de capteurs.

Son utilisation est abordable et permet une analyse sur site en temps réel avec des résultats exploitables. De plus, la fonctionnalité de la surface de l'électrode permet d'apporter des modifications à sa structure et d'ajouter de nouvelles propriétés. L'immobilisation de composés liés à l'élément à doser permet d'une part un dosage sélectif de cet élément, et d'autre part d'augmenter la surface active et d'améliorer la sensibilité du capteur. Les électrodes ferreuses sont purifiées, modifiées ou solidifiées entre les matériaux utilisés pour la détection des métaux [20].

### I.2.7 – Le fonctionnement des capteurs

La quantité physique à mesurer est transformée par un capteur en une quantité électrique, qui est ensuite traitée de manière à ce que les signaux électriques puissent être envoyés et traités facilement plus loin dans la ligne. Le capteur peut envoyer un signal binaire indiquant la présence ou l'absence d'un objet et un signal numérique ou analogique indiquant l'atteinte d'une valeur mesurée [20].

### I.2.8 - Les principaux composants d'un capteur



**Figure I.4 : les principaux composants d'un capteur [20].**

Un capteur est constitué de trois composants principaux

1. La technique sensorielle, qui repose sur une technologie spécifique, est contenue dans la zone sensible. Vous pouvez sélectionner la meilleure technologie de capteur pour votre application parmi la gamme de technologies disponibles.
2. La grandeur physique de mesure est transformée en grandeur électrique par l'électronique de traitement.
3. L'électronique est contenue dans la sortie du signal, qui est reliée à un système de contrôle.

Diverses technologies de capteurs vous aident à détecter ou à mesurer des objets. Selon la technologie, les capteurs délivrent un signal de commutation ou une valeur mesurée :

- ✓ Les capteurs inductifs : Un champ électromagnétique est produit par des capteurs inductifs. Les objets métalliques subissent par conséquent des courants de Foucault. Le capteur remarque cette modification.



**Figure I.5: Schéma de capteur inductifs [20].**

- ✓ Les capteurs capacitifs : Un champ de mesure capacitif est produit par des capteurs capacitifs. Ce dernier change lorsqu'un objet entre dans la zone de mesure. Le capteur répond à cette modification.



**Figure I.6: schéma de capteurs capacitifs [20].**

- ✓ Les capteurs optoélectroniques : Les barrières lumineuses sont des capteurs optoélectroniques, toujours composés d'un émetteur et d'un récepteur. Il existe des détecteurs optiques, des capteurs optiques unidirectionnels et des capteurs optiques pour la réflexion.



**Figure I.7: schéma de capteurs optoélectroniques [20].**

- ✓ Les capteurs à ultrasons : Une impulsion sonore non audible est produite par des capteurs à ultrasons. Il utilise l'écho de l'objet.



**Figure I.8 : schéma de capteurs ultrasons [20].**

- ✓ Les capteurs magnétiques : Un aimant à l'extérieur est découvert via des capteurs magnétiques. L'utilisation est faite de l'intensité du champ de l'aimant.



**Figure I.9: Schéma de capteurs magnétiques [20].**

- ✓ Les capteurs magnétostrictifs : Les mesures de temps de vol sont utilisées par des capteurs magnétostrictifs pour déterminer la position d'un aimant [20].



**Figure I.10: schéma de capteurs magnétostrictifs [20].**

### **I.2.9 Caractéristiques métrologiques du capteur**

- Etendue de mesure.
- Sensibilité.
- Finesse.
- Linéarité [9].

## **I.3 - Capteur électrochimique**

### **I.3.1 - Introduction**

La création d'une toute nouvelle classe de dispositifs électrochimiques connus sous le nom de capteurs électrochimiques a suscité un intérêt croissant ces dernières années. Ces capteurs modifient les électrodes chimiquement, électrochimique et par d'autres moyens. La spécificité et la sensibilité de l'électroanalyse peuvent être augmentées en raison de la modification chimique de la surface des électrodes. Ce chapitre se concentre davantage sur les capteurs électrochimiques et sur la manière dont ils peuvent être utilisés pour identifier quelques composés mentionnés de manière non exhaustive [21].

### I.3.2 - Définition :

L'électrochimie met en relations la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes les technologies et techniques issues de ses travaux soiatiques, comme les travaux concernant l'électrolyse, la corrosion, les pieux, les piles à combustibles, les accumulateurs, et l'électrodéposition [22].

### I.3.3 - Type de captures électrochimiques

- **Capteur potentiométrique**

La potentiométrie est une méthode électrique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre un composant électrique du composant de mesure des conducteurs du matériau. Échanges d'électrons avec tous les couples redox contenus dans la solution et une électrode de référence.

- **Capteurs ampérométriques**

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électro actives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire.

- **Capteurs conductimétriques**

Le principe de ces capteurs est basé sur la mesure des changements de la conductance électrique d'une solution électrolytique résultant des variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au cours des processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte [21].

### I.3.4 - Caractéristiques essentielles des capteurs électrochimiques

- ✚ **La sensibilité** : se situe entre les variations de signal du capteur et de concentration en espèce cible.
- ✚ **La limite de sensibilité** : concentration minimale détectable en espèce cible.
- ✚ **La sélectivité** : aptitude à détecter l'espèce cible à l'exclusion de toute autre.
- ✚ **Les interférents** : espèces autres conduisant à une réponse indésirable du capteur.
- ✚ **Le temps de réponse** : temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec le l'espèce à détecter.
- ✚ **La durée de vie** : période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application).



- ✚ **La dérive** : évolution de la ligne de base du capteur en l'absence de l'espèce cible.
- ✚ **La consommation** : puissance absorbée par le capteur en fonctionnement [21].

### I.3.5 - Principe d'un capteur électrochimique

Le principe de détection est reconnu dans le schéma ci-dessous. L'analyte cible arrive à la surface du récepteur où la réaction électrochimique normalien. Il s'agit d'une réaction à un produit électrique. Le transfert de charge est assuré par un transducteur vers un appareil de traitement de signal pour qu'il soit mesurable. Dans le cas des capteurs électrochimiques, le récepteur est la surface de l'électrode modifiée [23].

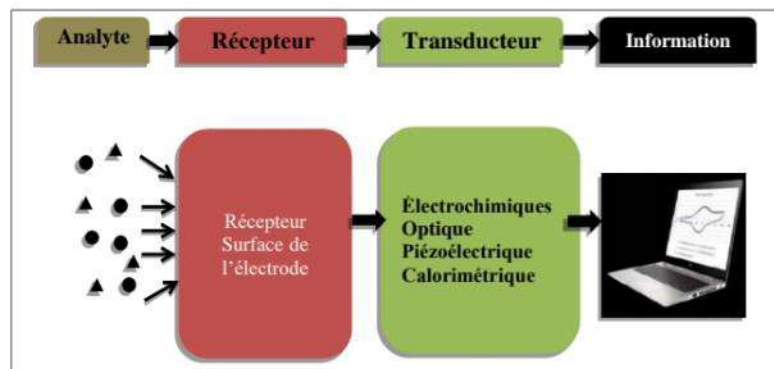


Figure I.11 : Schéma de principe de fonctionnement du récepteur électrochimique [23].

### I.4 - Transducteur

Le transducteur est l'élément physique qui sert à exploiter la modification biochimique issue d'une interaction entre un analyte et le bio récepteur pour la transformer en signal électrique. Le type de transducteur sera choisi en fonction des modifications biochimiques se produisant au niveau du bio récepteur. Cette adéquation entre le transducteur et l'élément biologique permettra d'obtenir un signal sensible, facilement exploitable et avec un minimum de bruit de fond. Plus le bruit de fond sera faible, plus il assurera un seuil de détection bas et améliorera les performances du biocapteur. Cette étude est principalement consacrée aux biocapteurs à base d'enzymes [24].

#### I.4.1 - Type transducteur

- Transducteur optique.
- Transducteur thermique.
- Transducteur mécanique.
- Transducteur électrochimique [9].

#### I.4.2- Les propriétés électroniques du graphène dépendent de la structure des bords

La substance la plus brillante de l'avenir pour l'électronique, le graphène, fait l'objet d'études approfondies par de nombreux organismes de recherche du monde entier dans le domaine des nanotechnologies. Des chercheurs de l'Université de l'Illinois à Urbana-Champaign, sous la direction de Joseph Lyding, directeur du laboratoire de nanoélectronique, et de Kyle Ritter, doctorant, ont montré expérimentalement les caractéristiques métalliques et semi-conductrices du matériau. En fait, les chercheurs affirment que la méthode utilisée pour couper ces feuilles de carbone, qui n'ont qu'un atome d'épaisseur, affecte leur comportement métallique ou semi-conducteur. Des chercheurs ont expérimenté le graphène et découvert que l'orientation des atomes de carbone le long des bords des feuilles avait un impact sur sa capacité à transmettre l'électricité [25].

#### I.4.2 - L'oxyde de Graphène (GO)

L'oxyde de graphène est une feuille mon moléculaire d'oxyde de graphite. Ce matériau est très important car nous pouvons l'utiliser pour produire des feuilles de graphène d'une manière efficace mais peu coûteuse. Dans ce cas, l'oxyde de graphène est une forme oxydée de graphène. Il a une seule couche atomique, lacée avec des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène.

L'oxyde de graphite est un matériau composé d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. On peut obtenir ce composé en traitant le graphite avec des oxydants puissants. Aussi, nous pouvons produire les feuilles mon moléculaires de ce matériau, qui sont les feuilles d'oxyde de graphène. De plus, on peut traiter ces feuilles mon moléculaires pour obtenir de l'oxyde de graphène réduit [26].

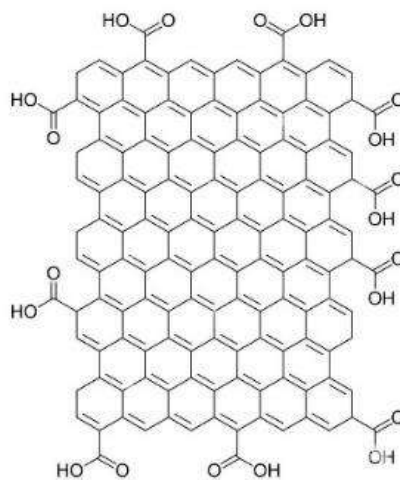


Figure I.12 : Schéma l'oxyde de graphène [26].

### I.4.3 - L'oxyde de Graphène réduit (RGO)

L'oxyde de graphène réduit est la forme réduite de feuilles d'oxyde de graphène mon moléculaires. Il n'y a pas de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène puisque ces groupes sont réduits via différentes techniques de traitement. De plus, ce processus de réduction est un processus extrêmement vital car il a un impact important sur le produit final que nous allons obtenir. Parce que, le processus détermine à quel point la qualité de la forme réduite sera proche de la qualité du graphène parfait [26].

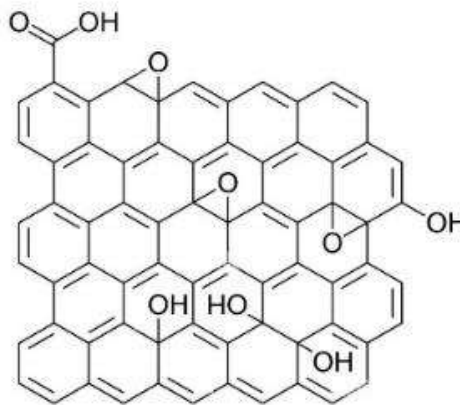


Figure I.13 : Schéma l'oxyde graphène réduit [26].

### I.4.4 - Différence entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit

Le différence clé entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit est que le l'oxyde de graphène contient des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène tandis que l'oxyde de graphène réduit est dépourvu des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène [26].

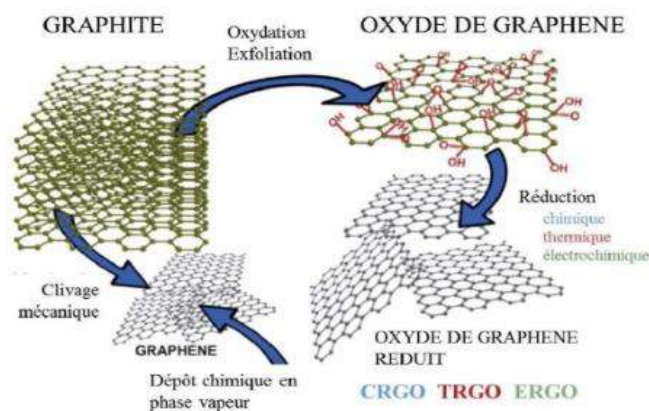


Figure I.14 : Structure chimique passes de graphène à oxyde de graphène réduit [26].

#### **I.4.5 – Les propriétés de l'oxyde de graphène**

L'oxyde de graphène possède de nombreuses propriétés qui font de lui un matériau innovant.

- Sa grande surface ;
- Sa polyvalence chimique ;

Des propriétés électriques, optiques et thermiques [27].

## **Chapitre II : Procédures expérimentales**

**II.1- synthèse des produits :** Les travaux ont été réalisés au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physicochimiques (CRAPC) Ouargla.

### **II.1.1-Matériels de laboratoire et produits et appareillages utilisés**

#### **Appareillages et équipements**

- Balance analytique précision
- Étuve de pression
- Bain à sonde ultrason
- Cellule électrochimique
- Voltalab
- PH mètre

#### **Verreries**

- Bécher 500 ml
- Spatule de laboratoire
- Pipettes
- Erlenmeyer
- Bécher 2000 ml
- Tube à essai
- Burette
- Petit plat en verre (pain béni)

#### **Les produits**

- Oxyde de Graphene réduit (RGO)
- L'eau distillée
- KCl
- NaCl.
- $K_2HPO_4$
- $Na_2 HPO_4$
- Oxyde de Zinc (ZnO)

### **II.2- Détection des polluant**

#### **II.2.1- préparation des solutions colloïdales**

Deux échantillons ont été préparés pour la synthèse du ligand de cuivre et du complexe RGO chaque composé a été placé dans un tube à essai.

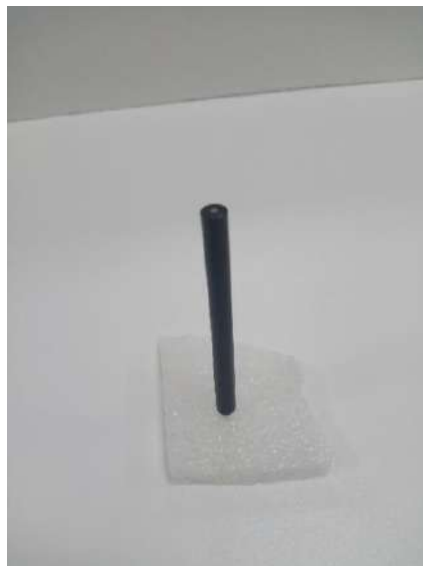
- ✓ L'échantillon (1) est préparé en mélangeant 10 mg d'oxyde de graphène réduit (RGO) et 5 ml d'eau distillée.
- ✓ L'échantillon (2) est préparé en mélangeant 10 mg d'oxyde de graphène réduit (RGO) 2 mg de ZnO et 5 ml d'eau distillée pour obtenir une solution homogène.

Chaque échantillon a été maintenu dans un bain ultrasons (Figure II.1).



**Figure II.1 : Schéma de Solutions colloïdales (RGO/ZnO)**

Après la formation de la solution homogène dans les deux tubes, nous prélevons un échantillon du tube d'oxyde de graphite réduit et d'oxyde de zinc à l'aide de la micropipette et le plaçons dans une Galaxy carbone (substrat en carbone) puis le mettons à l'intérieur du four pour sécher jusqu'à ce qu'une couche compacte se forme sur la Galaxy carbone Cette étape est illustrée par la figure suivante (II.2) :



**Figure II.2 : Schéma de galaxy carbone**

### II.3- Ultrason

Ce sont des ondes mécaniques utilisées pour rompre certaines liaisons chimiques sans avoir recours à des réactions chimiques ou à la température.

Vibrations ultrasonores à partir d'un signal électrique La propagation des ultrasons dans un solvant génère de minuscules bulles qui peuvent briser les solides pour accélérer leur dissolution ou perturber la membrane cellulaire pour libérer leur contenu [26].



Figure II.3 : Schéma de Bain Ultrasons

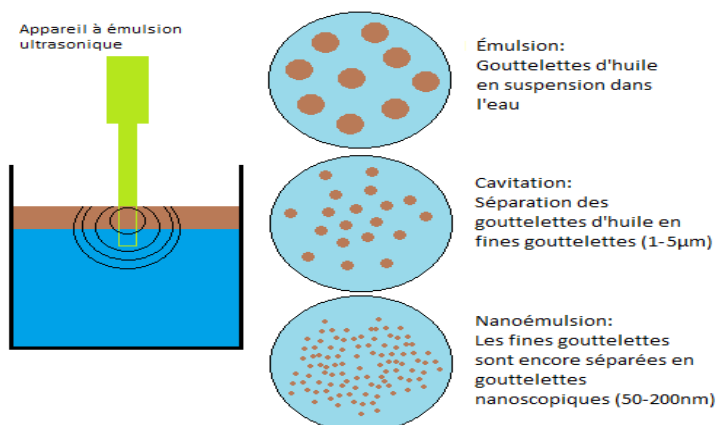


Figure II.4: Schéma Illustration d'une émulsion par des techniques ultrasonores [28].

### II.4- Préparation solution tampon (PBS)

- Mesurez 100 ml d'eau distillée et mettez-la dans un bécher de 250 ml.
- Mesurez 8.006 g de NaCl, 0.20 g de KCl, 1.41 g de Na<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> ,0.24 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- L'ajouter lentement au bécher contenant l'eau.
- Nous mélangeons pendant des 5 minutes.
- Transférer la solution dans un bécher de 2000 ml.
- Ajouter 900 ml d'eau distillée pour obtenir 1000 ml de solution PBS.





**Figure II.5 : Schéma de Solution PBS**

#### **II.4.1- Le But PBS**

Nous avons utilisé la solution car elle n'interagit pas avec le métal existant (plomb) et nous avons besoin d'un pH neutre dans les limites 7

#### **II.5- Préparation de la solution du plomb (Pb)**

Le volume de solution de plomb a été calculé  $V_1$  pour neuf échantillon où

$C_2 = 1\mu\text{g/l}, 3\mu\text{g/l}, 5\mu\text{g/l}, 8\mu\text{g/l}, 10\mu\text{g/l}, 12\mu\text{g/l}, 15\mu\text{g/l}, 18\mu\text{g/l}, 20\mu\text{g/l},$

Par la relation suivante :  $C_1V_1 = C_2V_2$

Concentration de la solution de plomb :

$C_1 = 1\text{mg/l}$ , volume PBS:  $V_2 = 50\text{ml}$ .



**Figure II.6 : Schéma de Solution plomb**

## II.6- La cellule électrochimique

L'appareil est directement connecté à la cellule et aux électrodes. Il se compose d'un verre avec un trou d'un côté (pour l'électrode de travail) et un couvercle en verre avec deux trous (pour les électrodes auxiliaires et de référence). Il y a 200 ml d'électrolyte dans cette cellule.

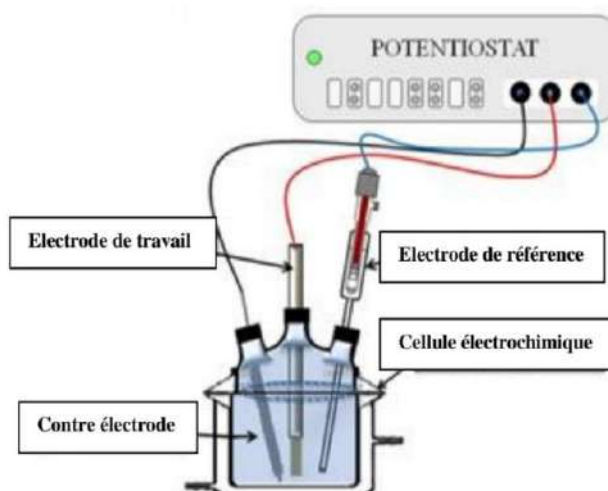
La réaction électrochimique est l'échange d'électrons entre les ions du liquide de la cellule et les deux électrodes.



**Figure II.7: Schéma de Cellule électrochimique**

Illustration d'une cellule électrochimique à trois électrodes :

- Electrode de travail.
- Electrode de référence.
- Contre électrode.



**Figure II.8: Schéma de Cellule électrochimique [29].**

## **II.7- Mesures électrochimique**

La figure suivante montre le dispositif expérimental utilisé pour faire les mesures

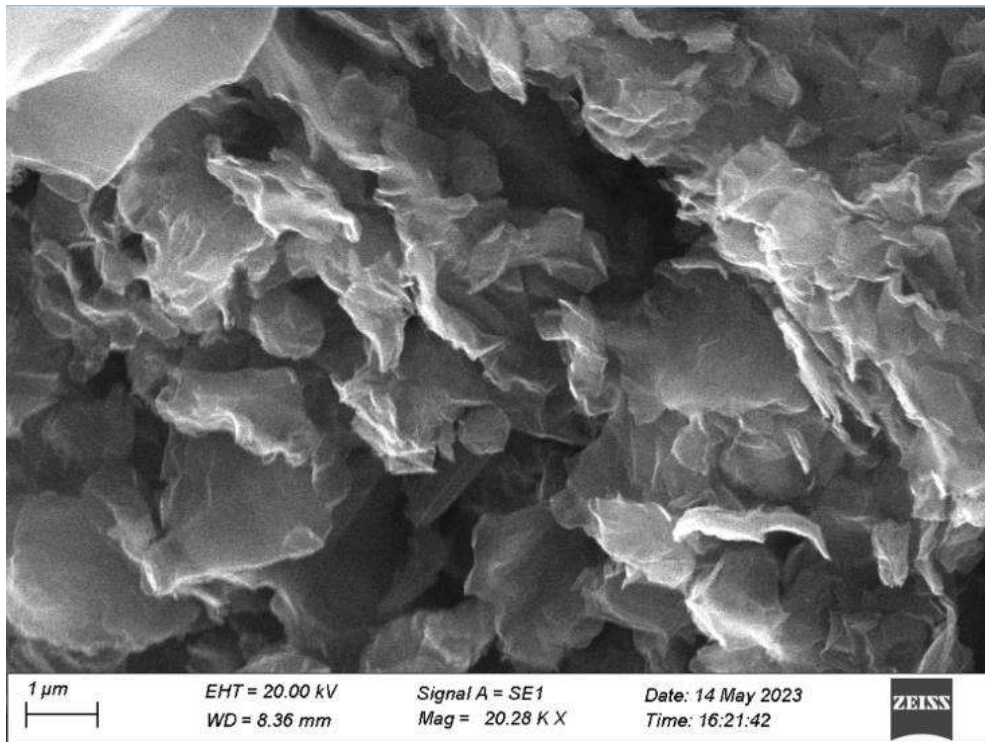
Electrochimiques Il se compose de trois parties :

Une cellule électrochimique à trois électrodes.-

- Un potentiostat Voltalab.

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

### III.1- Propriétés morphologiques



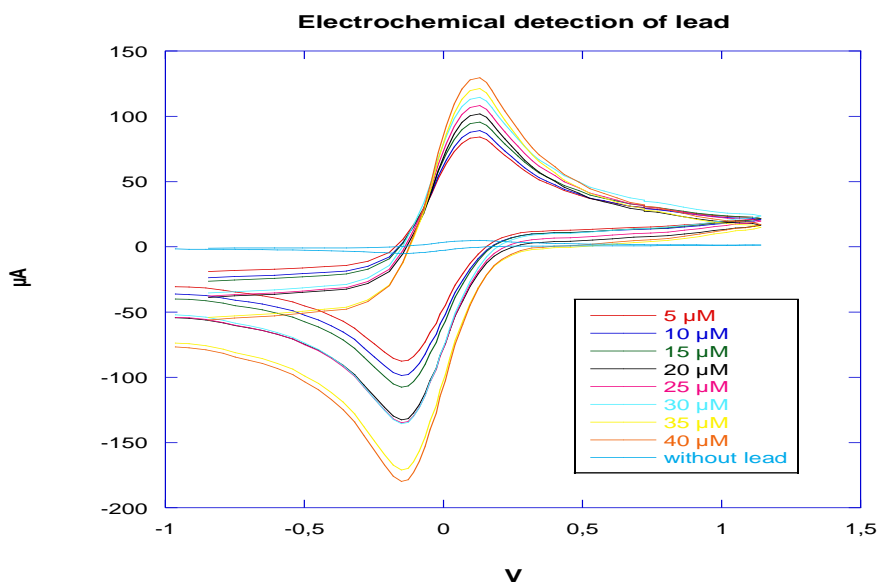
**Figure 1 : l'image MEB rGO**

On voit sur l'image le RGO qui est sous forme de nanosheet plus une surface spécifique très importante ce qui lui confère une large gamme de détection.

Pour les particules du ZnO on ne peut pas les distinguer dans cette image puisque le MEB qu'on a utilisé n'a pas cette performance.

## III.2- Propriétés électrochimiques

### Dosage



**Figure2: CV (voltamétrie cyclique) avec différentes concentrations du plomb**

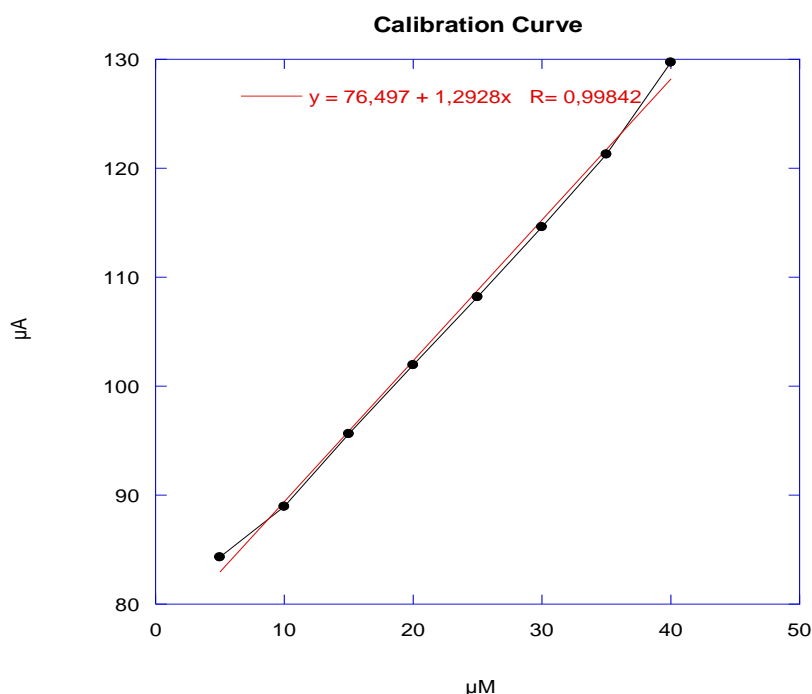
On a fait des tests d'oxydation et de réduction du plomb dans le PBS avec la voltamétrie cyclique en balayant la plage du potentiel -1V au 1.2 V avec une vitesse de scan de 20mV/S

On a remarqué un pic d'oxydation du plomb aux environs de 0.36V et un autre pic de réduction aux environs de 0.16 V

On a fait des tests à de différentes concentrations du plomb et on a remarqué que le courant d'oxydation augmente régulièrement avec l'augmentation de la concentration du plomb dans l'électrolyte par contre le pic de réduction augmente en valeur absolue mais pas régulièrement avec l'augmentation de la concentration du plomb dans l'électrolyte.

On a fait un test sans la présence du plomb pour voir la différence.

### III.3- Etalonnage



**Figure3 : Courbe d'étalonnage**

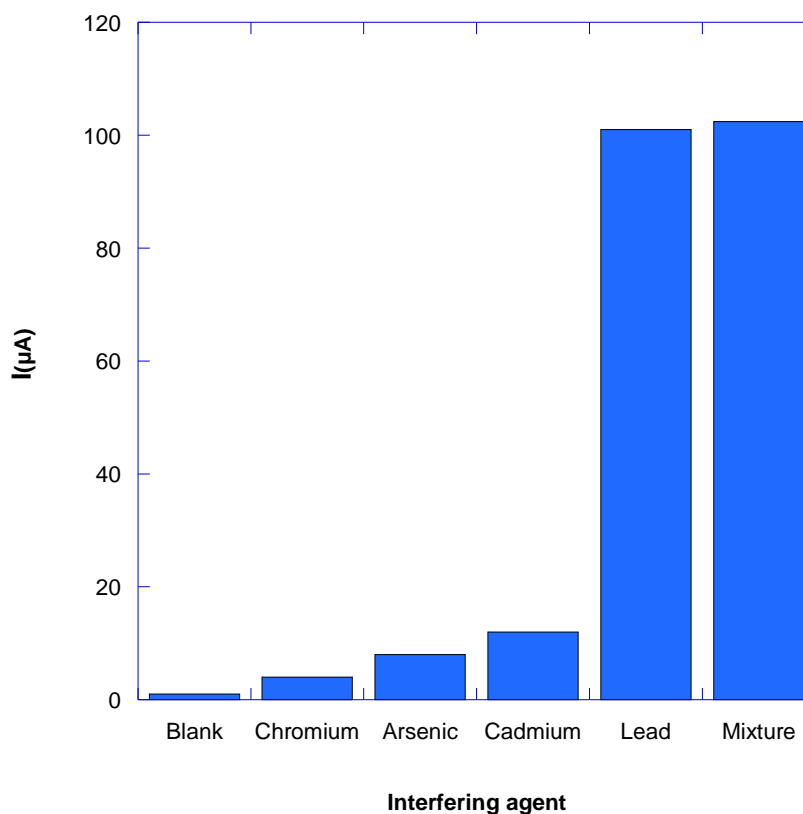
En électrochimie, la LOD est généralement calculée en mesurant le signal de bruit du système et en utilisant la formule suivante :

**LOD = 3 x (signal de bruit de fond / pente de la courbe d'étalonnage)** où le signal de fond est généralement défini comme l'écart type des mesures effectuées dans une solution à blanc, sans analyte.

### III.4- Sélectivité

La sélectivité est la capacité du capteur développé à détecter le plomb dans la présence de certains agents interférents qui peuvent coexister avec le plomb. L'étude d'interférence a été réalisée en examinant la variation actuelle qui s'est produite en présence de certains étrangers espèces avec une quantité excessive comme l'acide citrique, l'acide ascorbique, la vitamine E et la thiamine et en les comparant avec le cas de la présence de 20 µM de plomb. Comme on peut le voir sur la Figure 4, les variations de courant en agents interférents étaient négligeables par rapport au plomb. De plus, lorsque le plomb a été mélangé avec tous les agents interférents,

une légère erreur de 1,4 % a été signalé indiquant que le capteur suggéré était capable de détecter le plomb de manière sélective.

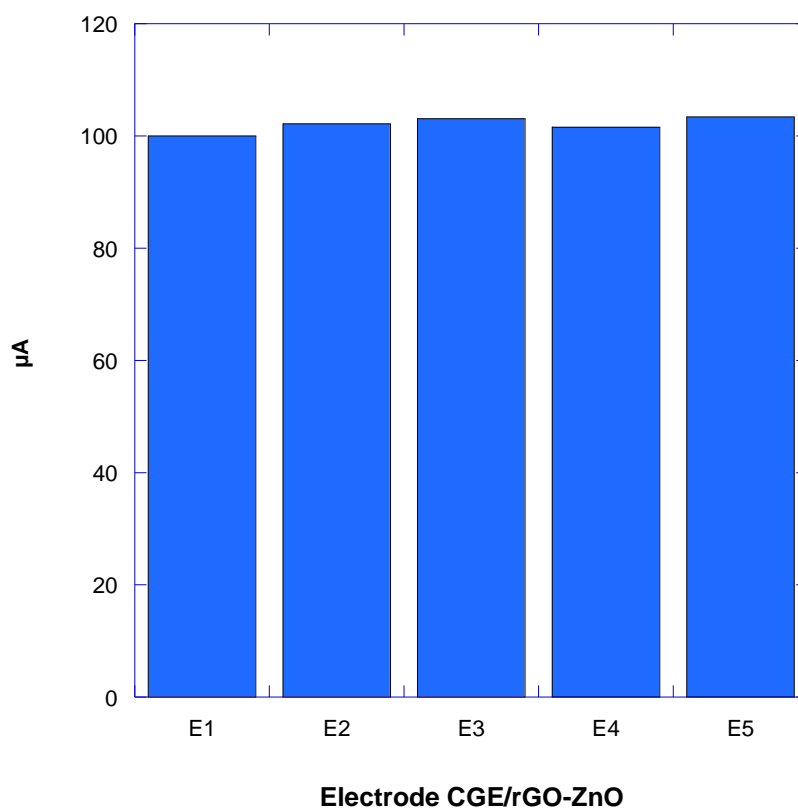


**Figure4 : La sélectivité**

### **III.5- Reproductibilité**

La reproductibilité du capteur tel que préparé a été évaluée par une série de 5 échantillons de CGE/rGO-ZnO indépendamment, et puis ils ont été utilisés pour la détection de 10 µM de plomb. Le graphique à barres présenté à la Figure 5. affiche la variation du signal de 5 électrodes dans la présence de 10 µM de plomb, et aucune différence significative n'a été constatée, avec un % acceptable de 3,8. Ces résultats reflètent le fait que les capteurs préparés a une bonne reproductibilité avec une excellente précision.





**Figure5 : la reproductibilité**

### III.6- Stabilité

La stabilité du capteur L'A fabriqué a été étudiée en exécutant un cycle de 30 cycle successif en présence de 10 µM de LA. Comme affiché dans Fig. 8C, aucun changement important n'a été observé dans les voltammogrammes, et les pics redox sont restés presque identiques même après avoir atteint le 30ème cycle. La variation de courant entre le premier et le dernier cycle était calculée à 3,9 %, démontrant l'excellente stabilité du capteur développé.

## Conclusion Générale

Ce travail a porté d'une part sur l'Elaboration d'un Capteur Electrochimique Pour La Détection de Polluants (Plomb). Dans ce contexte, nous avons adopté la démarche suivante :

**Première partie** : L'étude bibliographique et généralités sur les capteurs électrochimiques et les procédures expérimentales d'utilisation de ses capteurs pour la détection de plomb. Cette partie est constituée de deux chapitres :

- **Le premier** : « Généralités » Dans ce chapitre on s'est intéressées aux capteurs, biocapteurs, et l'oxyde de Graphene réduit, dont on a exposé ses propriétés, ses applications et aussi la différence entre l'oxyde de graphène réduit et l'oxyde de graphène.
- **Le deuxième** : « Procédures expérimentales » Dans ce chapitre on a donné une description des étapes de travail ; la plus grande partie de ce chapitre été consacrée à la synthèse de produits, le matériel et appareillages utilisés pour la détection de plomb, la préparation des solutions colloïdales, ultrason, la préparation solution tampon (PBS), la préparation de la solution du plomb (Pb) et finalement on a parlé sur les cellules électrochimiques et leurs utilisations.

**Deuxième partie** : étude expérimentale a montré que notre capteur est sensible pour le polluant ciblé qui est le plomb ainsi qu'il a une plage de linéarité très importante ce qui nous donne une possibilité de quantification, le capteur élaboré est sélectif pour le plomb donc avec ces trois paramètres on peut dire qu'on a un vrai capteur électrochimique.

Pour les perspectives avec l'amélioration du transducteur qui le rGO/ZnO dans notre travail on peut aller à des concentrations plus faibles ce qui va donner une sensibilité plus importante pour le capteur

Finalement, La détection électrochimique est plus sensible, précise, moins longue et plus facile à mesurer par rapport aux méthodes utilisées précédemment, ce qui ouvre une voie plus efficace pour la détection des polluants.

## Références bibliographiques

- [1] Article, H. Zaouaoui, Z. Zillal.(2014-2013)
- [2] Mohsen Muhammad Al-Ghanduz. Professeur adjoint de céramique, Département d'éducation artistique. Qualité de l'enseignement collégial. l'université de Mansoura. 10.2016
- [3]B. Sarra, B. Valérie, W. Fabienne, J. Emmanuelle, V. Christine. Capteur électrochimiques carbonés pour la détection de micropolluants émergents et prioritaire, (2018): page54.
- [4] biocapteurs implantables, S. Marin exo, P. Pernot, 10/12/2008.
- [5] A biocapteur, office québécois de la langue française( 2008).
- [6] Article, biocapteur dans les livres blancs, santé, biotech, nano,(octobre 2015).
- [7 ] PDF, développement et optimisation de biocapteur à base de Biomolécules et de microorganismes un micro électrodes interoligitées, Mona Marrakech, 15/9/2006, page 10,11 .
- [8] Thèse de doctorat, développement d'un biocapteur bactérien Pour la détection de métaux lourds, Karl Bernhard, riveter, 12/7/2001, page 26.
- [9] Thèse de doctorat, conception et réalisation de capteur et de Biocapteurs électrochimiques à base de nanomatériaux pour le Contrôle de la qualité en agroalimentaire et pour l'analyse biomédicale, Nadia Ela Lami Alhassani, 19/12/2018 page 37,42,43,44.
- [10] Thèse de doctorat, élaboration de biocapteur non enzymatique de glucose à base de nanostructure de carbone et d'hydroxydes métalliques, Hakim Belkalfa,(2016).
- [11] HAFAID, Imen. Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales. 2009. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [12] YONG, Julien. Contribution à l'étude d'un capteur de force piézoélectrique résonant à forte raideur pour interfaces haptiques aéronautiques. 2013. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [13] PDF, les capteur électrochimiques et biochimiques, Wang et Liu, (2011).
- [14] THEVENOT, Daniel R., TOTH, Klara, DURST, Richard A., et al. Electrochimie Biocapteurs : définitions et classification recommandées. Chimie pure et appliquée, 1999, vol. 71, n° 12, p. 2333-2348.
- [15] PDF, élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection de Micropolluants organiques, Azouz. Y, Fingal. M, 14/7/2022, page 17.

- [16] article en vedettes, l'oxyde de graphène est-il toxique ,29/11/2022.
- [17] Thèse de doctorat, détection gravimétrique d'ion lourds métalliques par les dérivés de Bisphénols corrélation entre résultats expérimentaux et modélisation par dit, Gada. A,19/12/2019.
- [18]. THEVENOT, Daniel R., TOTH, Klara, DURST, Richard A., et al. Electrochimie Biocapteurs : définitions et classification recommandées. Chimie pure et appliquée, 1999, vol. 71, n° 12, p. 2333-2348.
- [19] GROUT, Michel et SALAUN, Patrick. Instrumentation industrielle-4e éd. : Spécification et installation des capteurs et vannes de régulation. Dunod, 2015.
- [20] PDF, les capteur électrochimiques et biochimiques.
- [21] PDF, veille technologique capteur de gaz, Isabelle. Z, (2004\_279\_octobre\_fabry) page 34.
- [22] PDF, caractéristiques d'un capteur Khaliss hamma,2009.
- [23]Thèse de doctorat, développement de capteur électrochimiques pour la détection De micropolluants prioritaires, Chausse. A, Podgorica. F, 26/6/2018.
- [24] PDF , capteur électrochimiques, Benjamin. M, page 1.
- [25] PDF, préparation d'un capteur électrochimie à base d'oxyde de graphène réduit (RGO)Combiné avec les hydroxydes doubles lamellaires pour la détection des polluants Organiques, G. Cherif, D. Abdeljalil, 14/6/2022.
- [26] Article, développement de biocapteur électrochimiques à base de tyrosinase pour la Détection de polluants organiques en phase aqueuse, Anh Tuan Mai, 24/11/2004 page12.
- [27] Karl Kraus. Applications potentielles du graphène et de ses dérivés 16/12/2021.
- [28] Article, différence entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit , Charles Brown, 2/2/2021.
- [29]Mezaache. L, Medjaaf. S, Effet des paramètres d'électrodéposition sur la morphologie et la structure des films minces de CO-NI, Thèse de doctorat, 2017,page4.