

## Mémoire de Master

Présenté par :

TAOURI Lydia

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Analyses chimiques*

**Thème :**

Optimisation d'un capteur électrochimique pour  
la détection du peroxyde d'hydrogène

**Soutenu le :** 02 Juillet 2017

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr BOUKERROUI Abdel Hamid	Chimie	Président
Mr ZIDANE Youcef	Chimie	Examineur
Mme BENKHODJA GRABA Zahra	Chimie	Invitée
Mr BOUROUNA Mustapha	Chimie	Encadreur

**2016-2017**

## **Remerciement**

*Mes vifs remerciements vont aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de ce mémoire.*

*Je remercie tout d'abord DIEU, qui m'a donné le courage, la patience et le pouvoir pour accomplir ce travail*

*Ensuite, je tiens à exprimer ma profond gratitude et reconnaissance envers Monsieur BOUROUINA Mustapha, Professeur à l'université de Béjaïa, pour avoir accepté d'être mon encadreur dans ce mémoire, pour m'avoir proposé un thème de recherche passionnant, pour avoir su m'orienter dans mon travail. Je tiens à le remercier particulièrement pour sa disponibilité constante et à l'attention quotidienne qu'il a porté à ce travail. Son goût communicatif pour la recherche et son dynamisme m'ont été d'une aide précieuse lors de ce travail.*

*J'exprime ainsi toute ma reconnaissance à Monsieur BOUKERROUI Abdel Hamid, Professeur à l'université de Béjaïa, pour m'avoir fait l'honneur de la présidence de mon jury de mémoire de fin d'études et d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je remercie vivement Monsieur ZIDANE Youcef, Professeur à l'université de Béjaïa, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner et d'apporter son jugement sur ce travail malgré tous ses engagements et ses nombreuses occupations.*

*Ma gratitude va à Madame BENKHODJA GRABA Zahra, Maitre de conférences à l'université de Béjaïa, pour l'aide et le soutien qu'elle m'a apportée. Je suis très honorée qu'elle ait acceptée d'être membre invité de jury.*

*J'adresse mes remerciements pour tous les enseignants de l'université de Béjaïa, et je spécifie ceux de la Faculté des Sciences Exactes, pour toutes les connaissances acquises au cours de ma formation.*

*Ma reconnaissance et mon affection totale vont à mes parents pour toute leur soutien, leur présence et encouragement à aller plus loin, qui ont toujours cru en moi, aucun mot n'exprime l'immense gratitude qui m'anime.*

*À ma sœur, un grand merci pour ton aide, ton bonne humeur et ton encouragement.*

*Enfin, ma famille, mes ami(e)s et toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de mes études et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.*

# Table de matière

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations et symbole

Introduction générale.....1

## *Chapitre I : Généralités sur les capteurs*

Introduction .....3

**1. Définition d'un capteur .....3**

**2. Caractéristiques analytiques d'un capteur.....3**

2.1. Etendue de mesure .....3

2.2. Sensibilité.....4

2.3. Sélectivité.....4

2.4. Finesse .....4

2.5. L'écart de linéarité .....4

2.6. Fidélité .....4

2.7. Justesse.....4

2.8. Précision .....5

2.9. Temps de réponse .....5

2.10. Reproductibilité .....5

2.11. Répétitivité.....5

**3. Structure d'un capteur .....5**

**4. Types de capteurs .....6**

4.1. Capteurs thermiques.....6

4.2. Capteurs optiques.....6

4.3. Capteurs piézoélectriques .....8

4.4. Capteurs électrochimiques .....8

4.4.1. Capteurs ampérométriques .....9

4.4.2. Capteurs potentiométriques.....9

4.4.3. Capteurs conductimétriques .....10

4.4.4. Capteurs impédancemétriques.....10

**5. Transfert des espèces en solution .....11**

5.1. Diffusion .....11

5.2. Migration.....11

5.3. Convection .....	12
<b>6. Techniques électrochimiques d'analyse .....</b>	<b>12</b>
6.1. Voltampérométrie .....	12
6.2. Chronoampèrométrie.....	14

## *Chapitre II : Méthodologie de modélisation par plans d'expérience*

<b>Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>1. Généralité sur les plans d'expériences .....</b>	<b>16</b>
1.1. Définition d'un plan d'expérience.....	16
1.2. Eléments de terminologie.....	16
1.2.1. Réponses, facteurs, espace et domaine expérimental .....	16
1.2.2. Variables centrées réduites .....	17
1.2.3. Degré de liberté .....	17
1.3. Démarche méthodologique d'un plan d'expérience.....	18
<b>2. Modélisations mathématiques .....</b>	<b>19</b>
2.1. Analyse de la régression sous forme matricielle.....	20
2.2. Modèles mathématiques.....	21
2.2.1. Modèle de premier degré .....	21
2.2.2. Modèle de second degré .....	22
2.3. Analyse de la variance .....	22
2.3.1. Somme des carrés réponses mesurées .....	22
2.3.2. Décomposition de la somme des carrés des réponses mesurées .....	22
2.3.3. Décomposition de la somme des carrés des réponses mesurées corrigées à la moyenne.....	23
2.3.4. Evolution globale du modèle choisi .....	24
2.4. Notions de statistiques appliquées aux plans d'expériences .....	24
2.4.1. Erreur expérimentale .....	25
2.4.2. Coefficient de détermination ou R carré .....	25
2.4.3. Coefficient R <sup>2</sup> ajusté .....	25
2.4.4. Test de Student .....	26
2.4.5. Test de Fisher .....	26
2.4.6. Test de Fisher-Snedecor .....	27
<b>3. Plans de mélange .....</b>	<b>28</b>
3.1. Définition d'un plan de mélange.....	28

3.2. Les types des plans de mélanges .....	28
3.2.1. Les plans de mélanges sans contraintes .....	29
3.2.2. Les plans de mélanges avec contraintes .....	29
3.3. Représentation géométrique des plans de mélanges .....	29
3.4. Les types des plans de mélanges sans contraintes .....	29
3.4.1. Plans en réseaux de Scheffé .....	29
3.4.2. Plans de mélanges centrés .....	29
3.4.3. Plans de mélanges centrés augmentés .....	29
3.5. Les différentes contraintes sur les constituants du mélange .....	30
3.5.1. La contrainte fondamentale des mélanges .....	30
3.5.2. Les contraintes sur les bornes inférieures et/ou supérieures des teneurs des constituants.....	30
3.5.2.1. Les contraintes sur les bornes inférieures des proportions .....	30
3.5.2.2. Les contraintes sur les bornes supérieures des constituants .....	30
3.5.2.3. Les contraintes mixtes .....	31
a. La vérification de la compatibilité des limites hautes et des limites basses.....	31
b. Le choix de l'emplacement des points expérimentaux.....	32
c. La réduction du nombre des points expérimentaux.....	32
3.5.3. Contraintes relationnelles .....	32
<b>4. Optimisation .....</b>	<b>32</b>

### *Chapitre III : Peroxyde d'hydrogène et EPC*

<b>1. Peroxyde d'hydrogène .....</b>	<b>33</b>
1.1. Historique .....	33
1.2. Production .....	34
1.3. Structure .....	35
1.4. Propriétés .....	36
1.5. Importance et usage commercial.....	36
1.6. Détermination.....	36
<b>2. Electrode à pâte de carbone .....</b>	<b>37</b>
2. 1. Historique.....	37
2.2. Composition de la pâte de carbone .....	38
2.3. Caractéristiques de la pâte de carbone .....	39

2.4. Caractéristique électrochimiques de la pâte de carbone .....	39
2.5. Electrode à pâte de carbone modifiée .....	40

## *Chapitre V : Partie expérimentale et modélisation*

<b>Introduction</b> .....	<b>42</b>
<b>1. Etude expérimentale</b> .....	<b>42</b>
1.1. Matériels .....	42
1.2. Réactifs .....	42
1.3. Mode opératoire .....	43
1.3.1. Préparation de l'électrolyte .....	43
1.3.2. Préparation de l'électrode à pâte de carbone .....	43
1.3.3. Voltammétrie cyclique .....	44
1.3.4. Chronoampérométrie .....	44
<b>2. Etude du plan d'expérience</b> .....	<b>44</b>
2.1. Description de l'étude .....	44
2.2. Objectif de l'étude .....	45
2.3. Facteurs et leurs domaines .....	45
2.3.1. Compatibilité des limites .....	46
2.3.2. Nombre des sommets et d'arêtes du domaine .....	46
3. Résultats expérimentaux .....	48
3.1. Voltammétrie cyclique .....	48
3.2. Chronoampérométrie .....	50
<b>4. Plan de mélange</b> .....	<b>51</b>
<b>Matrice d'expérience I</b> .....	<b>51</b>
4.1. Modélisation des réponses étudiées .....	51
4.1.1. Modélisation de la différence de potentiel .....	52
a. Test de signification des coefficients .....	52
b. Analyse de l'ANOVA .....	52
4.1.2. Modélisation du courant de base .....	53
a. Test de signification des coefficients .....	53
b. Analyse de l'ANOVA .....	54
4.1.3. Modélisation de la sensibilité .....	54
a. Test de signification des coefficients .....	54
b. Analyse de l'ANOVA .....	55

c. Analyse graphique des résultats .....	55
<b>Conclusion sur la matrice I .....</b>	<b>57</b>
<b>Matrice d'expérience II .....</b>	<b>57</b>
4.2. Modélisation des réponses étudiées .....	58
4.2.1. Modélisation de la différence de potentiel .....	58
a. Test de signification des coefficients .....	58
b. Coefficient de détermination .....	58
c. Analyse de l'ANOVA .....	59
d. Analyse graphique des résultats .....	59
4.2.2. Modélisation du courant de base .....	60
a. Test de signification des coefficients .....	60
b. Coefficient de détermination .....	61
c. Analyse de l'ANOVA.....	61
d. Analyse graphique des résultats.....	61
4.2.3. Modélisation de la réponse de la sensibilité.....	63
a. Test de signification des coefficients .....	63
b. Coefficient de détermination.....	63
c. Analyse de l'ANOVA.....	63
d. Analyse graphique des résultats.....	64
<b>Conclusion sur la matrice II.....</b>	<b>65</b>
<b>5. Etude de l'influence des paramètres sur les réponses.....</b>	<b>65</b>
5.1. Etude de l'influence de bleu de Prusse sur les réponses étudiées.....	65
5.2. Etude de l'influence du liant sur les réponses étudiées.....	65
5.3. Etude de l'influence du graphite sur les réponses étudiées.....	66
<b>6. Optimisation des réponses étudiées.....</b>	<b>66</b>
6.1. Optimisation de la réponse de la différence de potentiel.....	66
6.2. Optimisation de la réponse du courant de base.....	67
6.3. Optimisation de la réponse de la sensibilité.....	67
6.4. Optimisation globale.....	68
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>69</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Résumé</b>	

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b> : tableau de l'analyse de la somme des carrés.....	22
<b>Tableau II.2</b> : Tableau de l'analyse de la variance .....	23
<b>Tableau V.1</b> : Facteurs étudiés et domaine d'étude .....	45
<b>Tableau V.2</b> : Vérification de la compatibilité des limites .....	46
<b>Tableau V.3</b> : Matrice d'expérience I imposée avec les réponses obtenues.....	51
<b>Tableau V.4</b> : Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse $\hat{y}_1$ dans le cas du modèle quadratique.....	52
<b>Tableau V.5</b> : Analyse de l'ANOVA pour la réponse $\hat{y}_1$ dans le cas du modèle quadratique	53
<b>Tableau V.6</b> : Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse $\hat{y}_2$ dans le cas du modèle cubique.....	53
<b>Tableau V.7</b> : Analyse de l'ANOVA pour la réponse $\hat{y}_2$ dans le cas du modèle cubique.....	54
<b>Tableau V.8</b> : Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse $\hat{y}_3$ dans le cas du modèle quadratique.....	54
<b>Tableau V.9</b> : Analyse de l'ANOVA pour la réponse $\hat{y}_3$ dans le cas du modèle quadratique	55
<b>Tableau V.10</b> : Matrice d'expérience II imposée avec les réponses obtenues.....	57
<b>Tableau V.11</b> : Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse $\hat{y}_1$ dans le cas du modèle cubique avec interactions.....	58
<b>Tableau V.12</b> : Analyse de l'ANOVA pour la réponse $\hat{y}_1$ dans le cas du modèle cubique avec interactions.....	59
<b>Tableau V.13</b> : Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse $\hat{y}_2$ dans le cas du modèle cubique avec interactions.....	60
<b>Tableau V.14</b> : Analyse de l'ANOVA pour la réponse $\hat{y}_2$ dans le cas du modèle cubique avec interactions.....	61
<b>Tableau V.15</b> : Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse $\hat{y}_3$ dans le cas du modèle quadratique.....	63
<b>Tableau V.16</b> : Analyse de l'ANOVA pour la réponse $\hat{y}_3$ dans le cas du modèle quadratique.....	63

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Principe des capteurs à fibre optique : capteur extrinsèque (A), capteur intrinsèque (B).....	7
<b>Figure I.2 :</b> Illustration du comportement d'une pastille piézoélectrique : la contrainte appliquée crée un potentiel.....	8
<b>Figure I.3 :</b> Le mouvement des ions à travers une solution à cause de l'attraction électrostatique entre les ions et les électrodes.....	12
<b>Figure I.4 :</b> Forme du potentiel en voltammétrie (a) linéaire et (b) cyclique.....	12
<b>Figure I.5 :</b> Allure générale d'un voltammogramme cyclique .....	13
<b>Figure I.6 :</b> Exemple de courbe intensité-potentiel d'oxydation d'une espèce réductible dissoute (surtension entre une électrode indicatrice et électrode de référence $\mu_{\text{anodique}}$ ).....	15
<b>Figure II.1 :</b> Représentation du domaine d'étude .....	17
<b>Figure II.2 :</b> Représentation des mélanges à trois constituants sur un triangle équilatérale...	27
<b>Figure II.3 :</b> Représentation de plan de mélange en réseaux (à gauche), plan de mélange centré (au milieu) et plan de mélange centré augmenté (à droite).....	29
<b>Figure II.4 :</b> Des limites hautes et basses délimitent un domaine d'étude polygonal .....	30
<b>Figure II.5 :</b> Fonction de la désirabilité d'une réponse à cibler .....	32
<b>Figure III.1 :</b> Le cycle de processus de l'auto-oxydation de 2-éthylantraquinone.....	34
<b>Figure III.2 :</b> Structure du peroxyde d'hydrogène.....	35
<b>Figure III.3 :</b> Voltampérogramme cyclique typique de bleu de Prusse sur une électrode en carbone vitreux pour 0,1 M KCl à 40mV/s.....	41
<b>Figure V.1 :</b> Schémas du montage potentiostatique à 3 électrodes.....	42
<b>Figure V.2 :</b> Schéma représentatif de la matrice de l'électrode .....	43
<b>Figure V.3 :</b> Photos d'une électrode de travail et vue de sa surface .....	43
<b>Figure V.4 :</b> Représentation du plan de mélange .....	48
<b>Figure V.5 :</b> Voltammogrammes de la CPE en absence et en présence .....	49
<b>Figure V.6 :</b> voltampérométrie cyclique de la CPE dont la composition est :	
(a) : $HP = 0,1$ ; $Gr = 0,7$ et $GrBP = 0,2$	
(b) : $HP = 0,2$ ; $Gr = 0,2$ et $GrBP = 0,6$ .....	49
<b>Figure V.7 :</b> Ampérogramme d'une électrode dont la composition est : $HP = 0,1$ ; $G = 0,7$ et $GBP = 0,2$ .....	50

<b>Figure V.8 :</b> Courbe de calibration d'une électrode avec la composition suivante : $x_1 = 0,1$ ; $x_2 = 0,7$ et $x_3 = 0.2$ .....	50
<b>Figure V.9 :</b> Graphiques des résidus pour la sensibilité.....	56
<b>Figure V.10 :</b> Graphiques des résidus pour la différence de potentiel.....	59
<b>Figure V.11 :</b> Graphiques des résidus pour le courant de base .....	62
<b>Figure V.12 :</b> Graphiques des résidus pour la sensibilité .....	64
<b>Figure V. 13 :</b> Digramme d'optimisation de la réponse $\hat{y}_1$ .....	66
<b>Figure V. 14 :</b> Digramme d'optimisation de la réponse $\hat{y}_2$ .....	67
<b>Figure V. 15 :</b> Digramme d'optimisation de la réponse $\hat{y}_3$ .....	67
<b>Figure V. 16 :</b> Digramme d'optimisation globale .....	68

## Liste des abréviations et symboles

A	Vecteur des coefficients
ANOVA	Analyse de la variance
a	Activité de l'espèce considérée
$a_0$	Terme constant ou moyenne
$a_i$	Effets linéaires
$a_{ij}$	Effets d'interactions
$a_{ii}$	Effets quadratiques
BP	Bleu de Prusse
C	Concentration ou activité de l'espèce électroactive (M)
$C_i$	Concentration de l'espèce i
$C_p$	Capacité de chaleur du réacteur
D	Coefficient de diffusion moléculaire en solution ( $m^2/s$ )
$D_i$	Coefficient de diffusion de l'espèce i
ddl	Degré de liberté
E	Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt)
ECS	Electrode en calomel saturée
EPC	Electrode à pâte de carbone
$E^\circ$	Potentiel standard du couple
$E_{p/2}$	Potentiel à mi-hauteur du pic cathodique
$E_A$	Potentiel du palier de diffusion
$E_\lambda$	Potentiel d'inversion
$E_{eq}$	Potentiel d'équilibre
$E_i$	Potentiel initial appliqué à l'électrode (Volt)
$E_{pa}$	Potentiel d'oxydation anodique
$E_{pc}$	Potentiel de réduction cathodique
F	Constante de Faraday ( $F= 96500 \text{ C/mol}$ )
G	conductance électrique (siemens)
Gr	Graphite
GrBP	Graphite modifié avec le bleu de Prusse
g	Gramme
HCE	Electrode à carbone pendante

HME	Electrode à goutte de mercure
HP	Huile de paraffine
i	Courant
$i_{lim}$	Courant limite
$i_{pa}$	Courant anodique
$i_{pc}$	Courant cathodique
$i_{rés}$	Courant résiduel
$J_i$	Flux de matière de l'espèce i
L	Longueur (cm)
LD	Limite de détection
$L_i$	Limite baisse
LQ	Limite de quantification
M	mol/l
mA	Milliampère
mL	Millimètre
n	Nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox
Ox	Oxydant
PBS	Solution tampon phosphate
pH	Potentiel à hydrogène
R	Constante des gaz parfaits ( $R= 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$ )
$R^2$	Coefficient de détermination
Red	Réducteur
r	Résidus
S	Surface de la section perpendiculaire à la direction du courant ( $\text{cm}^2$ )
SCE	Somme des carrés des résidus
SCRC	Somme des carrés des réponses calculées
$SCRC_m$	Somme des carrés des réponses calculées corrigées à la moyenne
SCRM	Somme des carrés des réponses mesurées
$SCRM_m$	Somme des carrés des réponses mesurées corrigées à la moyenne.
T	Température absolue en Kelvin
TCNQ	Tetracyanoquinodimethane
TTF	Tétrathiafulvalène
t	Temps

$U_i$	Limite haute
V	Volt
$v_b$	Vitesse de balayage
X	Matrice des expériences
$x_i$	Le niveau attribue au facteur i
$x_i$	Distance à partir de l'électrode de l'espèce i
Y	Vecteur de réponses
y	La réponse ou grandeur d'intérêt
$\bar{y}$	Moyenne arithmétique
$\hat{y}_i$	Réponse calculée
$y_i$	Réponse mesurée
Z	Distance à l'électrode (m)
°C	Degré Celsius
$\Delta$	Le manque d'ajustement
$\Delta E_p$	Différence de potentiel
$\Delta T$	Variation de la température
$\Delta H$	Variation de l'enthalpie
$\nabla$	Etendue relative
$\varepsilon$	L'erreur aléatoire ou l'erreur expérimentale
$\sigma$	L'écart-type
$\gamma$	Conductance spécifique ou conductivité (siemens/cm)
$\mu_{anodique}$	Surtension entre une électrode indicatrice et électrode de référence

# *Introduction*

## Introduction générale

Le besoin en analyse chimique ou biologique a conduit à un foisonnement de travaux de recherche ces dernières décennies dont l'objectif est l'analyse et le contrôle d'analytes à des concentrations de plus en plus faibles. Plusieurs instruments sont utilisés, mais ils sont généralement complexes, coûteux et souvent difficiles à mettre en œuvre. Le développement récent de nouveaux matériaux a conduit à l'émergence des capteurs. Ces derniers constituent sans doute une alternative séduisante aux instruments classiques ; ce sont des systèmes de détection simples, fiables, rapides et sélectifs.

Par ailleurs, la détection du peroxyde d'hydrogène revêt un intérêt très particuliers vu l'intervention de celui-ci dans plusieurs réactions enzymatiques ainsi son caractère oxydant universel qui le rend une espèce très recherchée en électrochimie.

Par conséquent, le développement d'outils d'analyse rapides, précis et fiables est nécessaire.

Divers techniques sont développées pour sa détection, la plus prometteuse est sans doute la détection électrochimique, entre autre, les capteurs ampérométriques. Parmi ces derniers, les capteurs à pâte de carbone constitués d'une poudre de graphite (conducteur) et d'un liant sont très utilisés en raison de leur simplicité, haute sensibilité et sélectivité. La modification de la surface des électrodes par un médiateur redox peut améliorer d'avantage la sélectivité du capteur et activer le transfert d'électrons. Cependant, ses caractéristiques analytiques dépendent intimement des proportions des composants de la matrice d'électrode.

A cette fin, on a jugé qu'il est nécessaire de rechercher une composition optimale de la matrice d'électrode qui assure les meilleurs caractéristiques du capteur. Pour cela, nous avons fait appel à la méthodologie des plans de mélange. C'est une méthode puissante qui relie les facteurs d'entrée aux réponses de sorties par la modélisation et l'optimisation en prenant en considération la désirabilité de chaque réponses dans le but de rechercher les valeurs des facteurs d'entrée qui conduisent aux réponses souhaitées.

Notre travail se répartie en quatre chapitres. Dans le premier, on s'est penché sur la description des capteurs chimiques, de leurs caractéristiques analytiques ainsi que de certaines techniques électrochimiques utilisées dans ce domaine.

On a consacré le deuxième chapitre au traitement de la démarche méthodologique des plans d'expériences et regroupé les différentes notions de statistique appliquées à la modélisation et l'optimisation du plan étudié.

Dans le troisième chapitre, on a présenté une étude bibliographique sur le peroxyde d'hydrogène et l'intérêt de l'utilisation des électrodes à pâte de carbone modifiées par le bleu de Prusse pour sa détection ampérométrique.

Le dernier chapitre, est consacré à l'étude expérimentale de la composition de l'électrode à pâte de carbone modifiée sur les réponses étudiées, leur modélisation et à l'optimisation de la composition de la pâte.

En fin, on a débouché sur une conclusion dans laquelle on a résumé l'essentiel des résultats obtenus.

# *Chapitre I : Généralités sur les capteurs*

## Introduction

La détection d'une espèce chimique ou biochimique ainsi que l'évolution de sa quantité ou de sa concentration peuvent être faites soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que les chromatographes ou les divers spectromètres, soit à l'aide des capteurs. Le développement de la recherche scientifique a ouvert un essor important, lié à une volonté de plus en plus forte pour la détermination sensible et sélective d'un grand nombre de composés. Le secteur chimique des capteurs s'avère être le domaine le plus approprié, car ils permettent des détections sélective, rapide et sa conception ne nécessite pas de grand dispositif et surtout ils sont économiques, ils n'utilisent pas de grand quantité de réactifs [1].

Dans ce premier chapitre, nous présenterons dans un premier temps des généralités sur les capteurs chimiques et leurs caractéristiques analytiques. Dans un deuxième temps, un rappel sur les mécanismes de transfert des espèces dans la solution sera présenté. Enfin, les techniques électrochimiques d'analyse utilisées dans le domaine des capteurs chimiques seront décrites.

### 1. Définition d'un capteur

Un capteur est un appareil simple qui permet de transformer une grandeur physique, appelée mesurande, en un signal électrique utilisable à des fins de mesure [2].

C'est un instrument qui s'ajoute aux cinq sens de l'homme (vue, écoute, toucher, odorat et goût), en mesurant d'une façon quantitative les grandeurs physiques d'un objet et en détectant des phénomènes non discernables par ces cinq sens [3].

### 2. Caractéristiques analytiques d'un capteur

La qualité d'un capteur est définie par les propriétés suivantes :

#### 2.1. Etendue de mesure

L'étendue de mesure est définie par les valeurs extrêmes pouvant être prises par le mesurande, elle comprend les limites suivantes :

**2.1.1. Limite ou seuil de détection (LD) :** s'agit de la plus faible quantité ou concentration qu'un capteur peut détecter [3]. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$LD = 3 \times \frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \quad (\text{I.1})$$

**2.1.2. Limite de quantification :** correspond à la plus petite valeur mesurée exprimée en concentration, fournie avec un niveau de fiabilité acceptable et d'incertitude connue [3]. Elle est exprimée par :

$$LQ = 10 \times \frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \quad (I.2)$$

**2.1.3. Domaine de linéarité :** correspond au domaine de concentration où la sensibilité du capteur reste constante lorsque la concentration de l'analyte augmente [4].

### 2.2. Sensibilité

La sensibilité correspond à la plus faible valeur qu'un capteur peut détecter, elle s'exprime par le rapport entre la variation de la grandeur de sortie et celle d'entrée. Dans la majorité des capteurs, elle est indiquée par la pente de la droite de la courbe d'étalonnage [5].

### 2.3. Sélectivité

La sélectivité est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé ou en d'autres termes, d'être le plus insensible aux grandeurs d'influence, grandeurs qui ne font pas l'objet de la mesure, mais qui influent sur la sortie du capteur [3, 5].

### 2.4. Finesse

La finesse est une propriété qui détermine l'influence du capteur sur la valeur mesurée et son aptitude à la mesurer sans la modifier par sa présence [2, 5].

### 2.5. L'écart de linéarité

L'écart de linéarité est une spécification qui permet de savoir la plus ou moins bonne qualité de la courbe d'étalonnage, elle correspond à l'écart entre la courbe d'étalonnage et la meilleure droite et s'exprime en pourcentage [2].

### 2.6. Fidélité

La fidélité est une qualité qui caractérise l'aptitude du capteur à donner des résultats reproductibles pour une même valeur de grandeur mesurée.

### 2.7. Justesse

La justesse est une qualité qui caractérise l'aptitude du capteur à donner des résultats très proche de la valeur vraie. Elle est liée à la valeur moyenne obtenue sur un grand nombre de mesures par rapport à la valeur réelle.

### **2.8. Précision**

Un capteur est d'autant plus exact que les résultats de mesure qu'il indique coïncident avec la valeur vraie que l'on cherche à mesurer. En général, un capteur précis est à la fois fidèle et juste.

### **2.9. Temps de réponse**

La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande.

### **2.10. Reproductibilité**

La reproductibilité est une caractéristique qui assure l'expérimentateur de la qualité des grandeurs de sorties d'une même grandeur d'entrée dans des conditions opératoires différentes (suivant des méthodes différentes, par différents observateurs, dans différentes laboratoires, avec différents instruments de mesure) et après des intervalles de temps assez longs.

### **2.11. Répétabilité**

La Répétabilité est une caractéristique qui assure l'expérimentateur de la qualité des grandeurs de sorties d'une même grandeur d'entrée dans les mêmes conditions opératoires (même observateur, même instrument, même laboratoire) et des intervalles de temps assez courts [5].

## **3. Structure d'un capteur**

Un capteur est constitué de deux éléments principaux : le corps d'épreuve et le transducteur.

### **3.1. Corps d'épreuve**

Le corps d'épreuve est un récepteur sensible qui fait la reconnaissance de la grandeur à mesurée et la transforme en une grandeur physique appelée mesurande.

### **3.2. Transducteur**

Le transducteur est un élément lié au corps d'épreuve, il sert à exploiter le mesurande et le transformer en signal électrique exploitable.

Différents types de transducteurs existent, et cela dépend de la nature de la grandeur à étudier (enthalpie de réaction, changement de masse, concentration de solution,...). Et selon

le type de transducteur employé on peut avoir plusieurs types de capteurs, qui seront définis ci-dessous [2].

#### 4. Types de capteurs

##### 4.1. Capteurs thermiques

Les capteurs thermiques sont utilisés dans le suivi de la chaleur dégagée ou absorbée au cours des réactions exo ou endothermiques, respectivement, ce qui permet un suivi de la variation thermique des réactions enzymatiques.

Ils sont destinés à déterminer la concentration d'un substrat par la variation d'enthalpie associée à la réaction mise en jeu, par la relation suivante :

$$\Delta T = \frac{n\Delta H}{C_p} \quad (I.3)$$

avec :

$\Delta T$  : Variation de la température ;

$\Delta H$  : Variation de l'enthalpie ;

$C_p$  : Capacité de chaleur du réacteur ;

n : Nombre de moles de substrat ayant réagit.

Ces capteurs ne sont pas sensibles à la lumière, et ils sont peu utilisés à cause de la difficulté de leur mise en œuvre et de leur prix élevé [2].

##### 4.2. Capteurs optiques

Les capteurs optiques sont utilisés pour détecter des composés colorés ou luminescents. Ils sont sensibles à l'absorption de la lumière, la fluorescence, les variations de l'indice de réfraction, ou d'autres paramètres optiques.

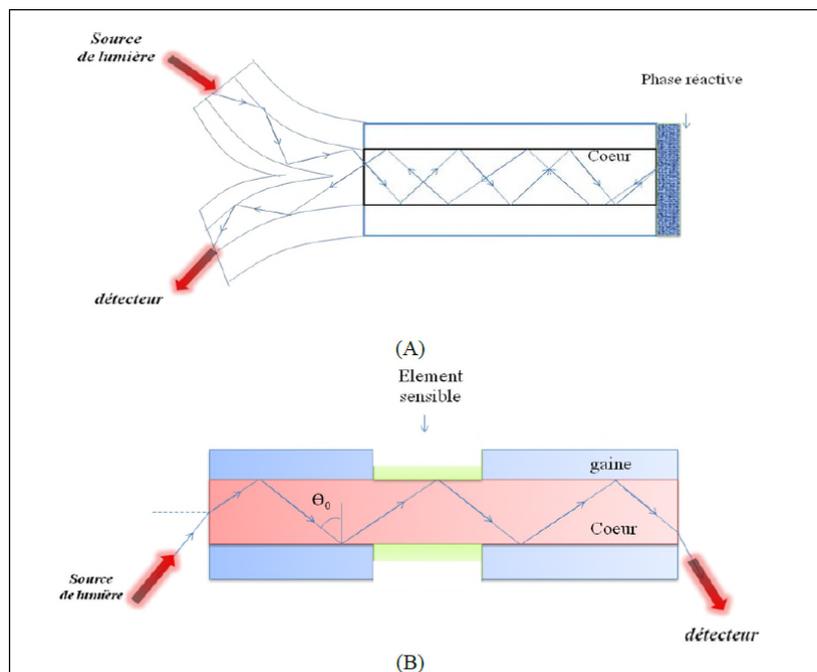
Les plus utilisés sont les capteurs à fibres optiques. Ces derniers se composent d'un fil très fin utilisé pour transporter la lumière ; il est constitué d'éléments suivants :

- Le cœur de la fibre : composé de silice très pure avec un indice de réfraction légèrement élevé ;
- La gaine optique : également constituée de silice, son indice de réfraction est inférieur à celui du cœur. Cette différence d'indice va permettre de guider la lumière dans le cœur de la fibre.
- La gaine plastique : assure la protection de la fibre optique. Elle joue un rôle d'isolateur contre le milieu extérieur (pluie, orage, humidité...).

Lorsqu'un rayon lumineux entre dans une fibre optique à l'une de ses extrémités avec un angle adéquat, il subit de multiples réflexions totales internes. Ce rayon se propage alors jusqu'à l'autre extrémité de la fibre optique sans perte, en empruntant un parcours en zigzag. La propagation de la lumière dans la fibre peut se faire avec très peu de pertes même lorsque la fibre est courbée.

Les capteurs à fibres optiques sont scindés en deux types (Figure I.1) :

- Les capteurs intrinsèques : Un capteur est dit intrinsèque, si son élément sensible est constitué par un ou plusieurs fibres optiques, ces fibres donnent au capteur ses caractéristiques de transmission, de réflexion ou d'émission de la lumière, et lui donne le pouvoir de détecter les variations de pression, de température ou de champ magnétique.
- Les capteurs extrinsèques : Un capteur est dit extrinsèque, si les caractéristiques de la lumière sont modifiées par la grandeur à mesurer à l'extérieur de la ou des fibres optiques ; ils sont généralement utilisés pour la réalisation des biocapteurs [2].



**Figure I.1** : Principe des capteurs à fibre optique : capteur extrinsèque (A), capteur intrinsèque (B)

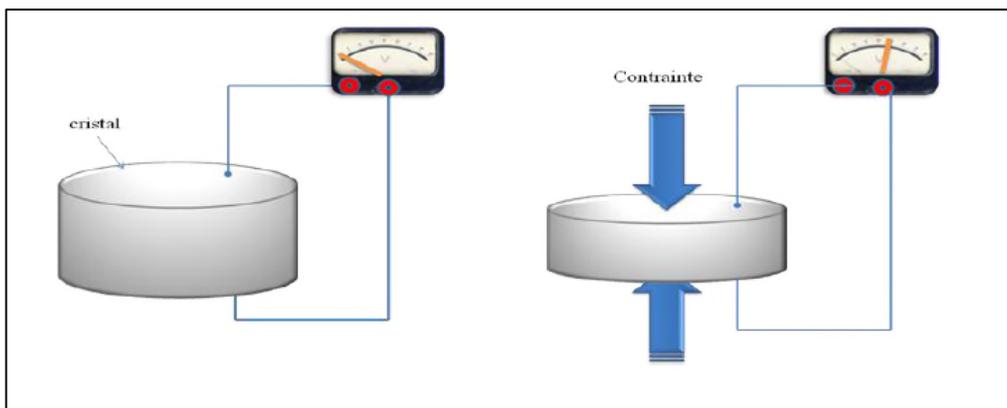
Les capteurs optiques ont plusieurs avantages dont les plus importants sont : le faible coût de production, leur capacité à sonder des surfaces et des films de façon non destructive. Ils possèdent une bonne sensibilité et de faibles temps de réponse. Une autre particularité est leur capacité de détection simultanée de plusieurs analytes [2].

## 4.3. Capteurs piézo-électriques

Ces capteurs sont utilisés pour mesurer les variations d'une masse d'un échantillon déposé sur la surface d'un cristal piézoélectrique par l'intermédiaire de la variation de sa fréquence de résonance, c'est-à-dire, ils sont capables de traduire un effet mécanique en signal électrique et réciproquement.

L'effet piézo 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.

La piézoélectricité traduit donc l'interdépendance des propriétés électriques et mécaniques de certains matériaux. A l'inverse, si une différence de potentiel est appliquée entre les faces d'un matériau piézo, cela fait apparaître des contraintes au sein du matériau qui induit sa déformation: c'est l'effet piézo inverse, à la base du fonctionnement des transducteurs piézo [6].



**Figure I.2 :** Illustration du comportement d'une pastille piézoélectrique : la contrainte appliquée crée un potentiel

## 4.4. Capteurs électrochimiques

### 4.4.1. Capteurs potentiométriques

Un capteur potentiométrique est un capteur qui sert à mesurer, à courant nul, l'accumulation de charges électriques à la surface d'une électrode, et cela se traduit par la différence de potentiel qui s'établit entre deux électrodes : une électrode de travail et une électrode de référence.

Cette différence de potentiel est fonction de la concentration des ions présents dans l'électrolyte où le capteur est plongé.

Dans le cas d'un électrolyte contenant des espèces oxydo-réductrices, on utilise les électrodes redox qui sont constituées d'un matériau conducteur inattaquable qui permet un

échange d'électrons entre les oxydants et les réducteurs présents dans la solution, ce qui entraîne l'établissement d'un potentiel d'équilibre sur cette électrode, lorsque la vitesse d'échange entre les espèces devient constante.

Pour l'équilibre électrochimique suivant :  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$

L'expression de son potentiel d'équilibre est donnée par la relation de Nernst :

$$E_{eq}(Ox/Red) = E^{\circ}(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (I.4)$$

avec :

$E^{\circ}$  : Potentiel standard du couple ;

R : Constante des gaz parfaits (R= 8,314 J/(mol.K) ) ;

F : Constante de Faraday (F= 96500 C/mol) ;

T : Température absolue en Kelvin ;

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox ;

a : Activité de l'espèce considérée.

Ces capteurs ne sont pas utilisés dans le cas de faibles concentrations ( $\leq 10^{-5}M$ ), car à ces concentrations le potentiel d'équilibre est perturbé par l'électrolyse d'impuretés.

**4.4.2. Capteurs ampérométriques**

Un capteur ampérométrique sert à mesurer l'intensité du courant qui traverse une cellule électrochimique en fonction de la concentration des espèces électroactives à un potentiel imposé.

$$i = nFD \left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{Z=0} \quad (I.5)$$

avec :

D : Coefficient de diffusion moléculaire en solution (m<sup>2</sup>/s) ;

C : Concentration ou activité de l'espèce électroactive (M) ;

Z : Distance à l'électrode (m) ;

$\left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{Z=0}$  : Gradient de concentration de l'espèce électroactive à l'électrode.

Le principe de fonctionnement de ce type de capteur repose sur l'électrolyse d'une espèce électroactive entre une électrode de travail (indicateur) et une électrode de référence, à une tension ( $E_A$ ) correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce. La hauteur (i)

du palier limite de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce oxydée ou réduite à l'électrode indicatrice.

Parmi les capteurs ampérométriques, on peut distinguer :

- Les capteurs redox, qui permettent de mesurer des espèces oxydables ou réductibles en solution ;
- Les capteurs à gaz, dans lesquelles l'électrode la plus utilisée est l'électrode à oxygène, elle permet de détecter la teneur en oxygène dans un liquide ou dans un gaz [2,1].

#### 4.4.3. Capteurs conductimétriques

La conductimétrie permet de mesurer les variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au cours d'une réaction électrochimique.

Son principe repose sur la mesure de la conductivité électrique d'une solution électrolytique contenant des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions. Pratiquement la mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution, une cellule de mesure comprenant deux électrodes soumises à un signal électrique, généralement alternatif et de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations et à l'électrolyse qui entraînent une variation de résistance.

La conductance électrique (G) d'un corps, inverse de sa résistance, est donnée par la formule suivante :  $G = \gamma \cdot \frac{S}{L}$  (I.6)

avec :

G : conductance électrique (siemens) ;

S : Surface de la section perpendiculaire à la direction du courant (cm<sup>2</sup>);

$\gamma$  : Conductance spécifique ou conductivité (siemens/cm);

L : longueur (cm).

Ces capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions puisqu'ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque [1].

#### 4.4.4. Capteurs impédancemétriques (impédimétriques)

Ces capteurs reposent sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique, en impliquant une perturbation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude, entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence, ce qui permet de mesurer un courant, de même forme, généré entre l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire.

Le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesuré définit l'impédance du système électrochimique [7].

### 5. Transfert des espèces dans la solution

Pour qu'une réaction électrochimique puisse se poursuivre, il faut que la substance électroactive soit présente en continu à l'interface électrode/ solution.

En solution, l'apport de ses espèces à l'électrode est assuré par ses trois modes de transfert :

#### 5.1. Diffusion

Suite à la consommation ou bien la formation d'espèces au voisinage de l'électrode apparaît un gradient de concentration entre l'interface de l'électrode et la solution. Sous l'effet de ce gradient, il y aura déplacement des ions ou molécules des zones de forte concentration vers celle de faible concentration, ce qui donne un flux de concentration qui satisfait à la loi de Fick [8] :

$$J_i = D_i \frac{\partial C_i}{\partial x_i} \quad (I.7)$$

avec :

$J_i$  : Flux de matière de l'espèce  $i$  ;

$D_i$  : Coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  ;

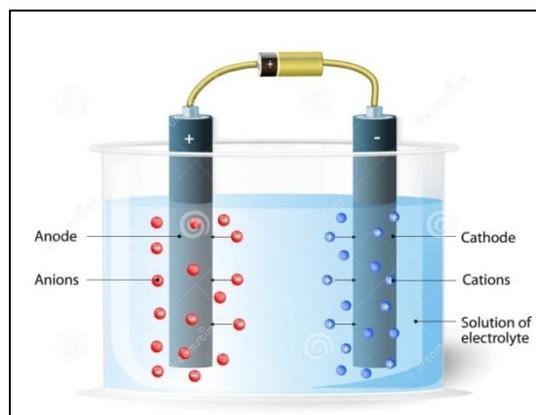
$x_i$  : Distance à partir de l'électrode de l'espèce  $i$  ;

$C_i$  : Concentration de l'espèce  $i$ .

#### 5.2. Migration

C'est un phénomène au cours duquel les ions se déplacent sous l'action d'un champ électrique. La migration est la cause de l'attraction des anions vers l'électrode positive (anode) et des cations vers l'électrode négative (cathode).

Dans la plupart des expériences d'électrochimie, la migration de l'analyte n'est pas souhaitable, car on veut réduire des anions et cations à l'électrode négative et oxyder des anions et des cations à l'électrode positive. On peut minimiser la migration de l'analyte, en ayant dans la cellule une concentration élevée en électrolyte inerte appelée électrolyte support. Cet électrolyte support rend le flux de migration des espèces électroactives négligeable par rapport au flux de diffusion et au flux de convection, ceci par l'augmentation de la conductivité de la solution [9].



**Figure I.3 :** mouvement des ions vers les électrodes dans une solution électrolytique

### 5.3. Convection

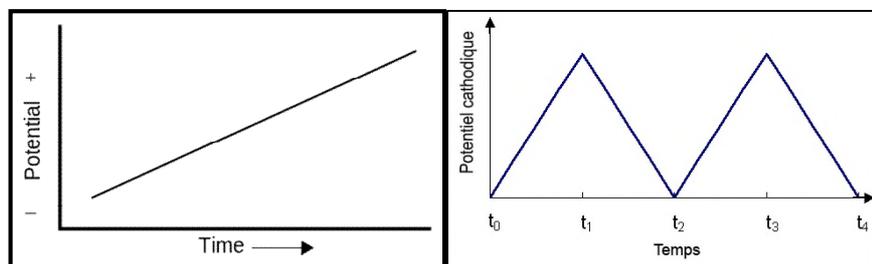
C'est le transport d'ions ou de molécules dans la solution sous l'effet d'une agitation mécanique, d'un gradient de température, d'une différence de viscosité,... La convection assure l'homogénéité de la solution en maintenant les concentrations constantes afin d'éviter l'apparition de gradients de concentration [8].

## 6. Techniques d'analyses électrochimiques

### 6.1. Voltampérométrie

Le principe de la voltampérométrie repose sur la mesure du courant d'un système électrochimique excité par un potentiel, en effectuant un balayage de potentiel.

La forme de la réponse voltammétrique obtenue dépend essentiellement de la diffusion des espèces électroactives en solution et ceci est directement lié au réglage de la tension-temps employé dans l'instrument. Les voltammétries les plus utilisées sont la voltammétrie linéaire et la voltammétrie cyclique.



**Figure I.4 :** Forme du potentiel en voltammétrie (a) linéaire et (b) cyclique

En voltammétrie linéaire, on applique à l'électrode indicatrice un potentiel qui croît linéairement avec le temps, et en voltammétrie cyclique, le potentiel de l'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps (figure I.4).

Dans le cas de la voltaampérométrie cyclique, on applique un balayage de potentiel de  $E_i$  à  $E_\lambda$  (potentiel d'inversion) suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial  $E_i$  à vitesse constante afin de décrire un cycle de potentiel, ce qui permet ainsi d'obtenir les courbes de  $i = f(E)$  (figure I.5), lors de l'oxydation et de la réduction d'un composé [9]. Ces voltammogramme ont comme caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage de potentiel et qui est donné par la relation suivante :  $E = E_i \pm v_b t$  (I.8)

avec :

$E$  : Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt) ;

$E_i$  : Potentiel initial appliqué à l'électrode (Volt);

$v_b$  : Vitesse de balayage  $v_b = \frac{dE}{dt}$  (V/s) ;

$t$  : Temps (s).

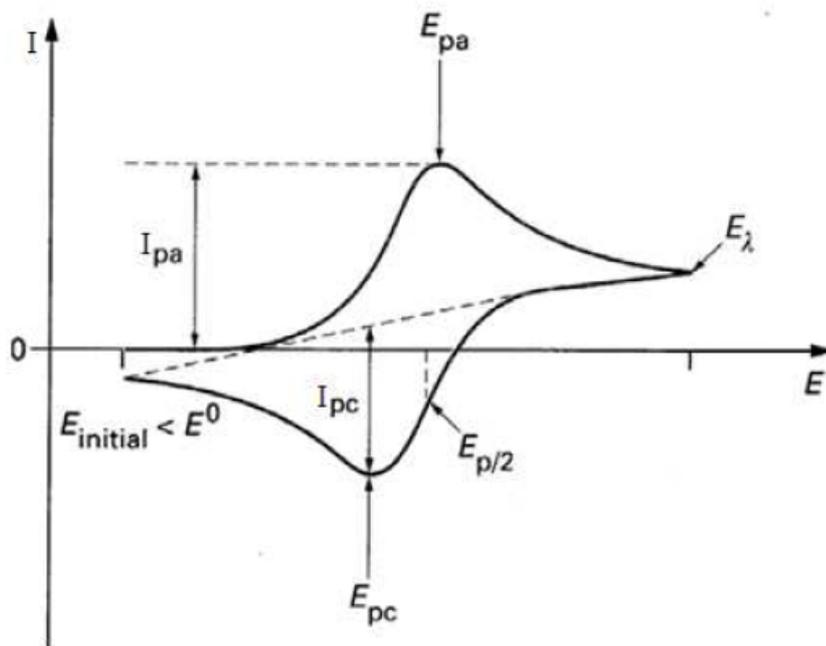


Figure I.5 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique

$I_{pa}$  : Courant anodique ;

$I_{pc}$  : Courant cathodique ;

$E_{pa}$  : Potentiel d'oxydation anodique ;

$E_{pc}$  : Potentiel de réduction cathodique ;

$E_{p/2}$  : Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent essentiellement de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré [10], on peut avoir :

- Un système rapide : Est système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode, dans ce cas

$$\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc}) \leq \frac{0.059}{n} \text{ à } 25^\circ\text{C} ; \quad (\text{I.9})$$

- Un système lent : Est système dans lequel la vitesse de transfert de charge devient plus faible comparée à la vitesse de transfert de matière, dans ce cas :

$$\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc}) > \frac{0.059}{n} \text{ à } 25^\circ\text{C}. \quad (\text{I.10})$$

avec n nombre d'électrons échangés lors de la réaction rédox

On peut également utilisé les courbes  $i = f(E)$ , pour étudier la réversibilité du système électrochimique et ceci en exploitant le rapport suivant :  $\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right|$  (I.11)

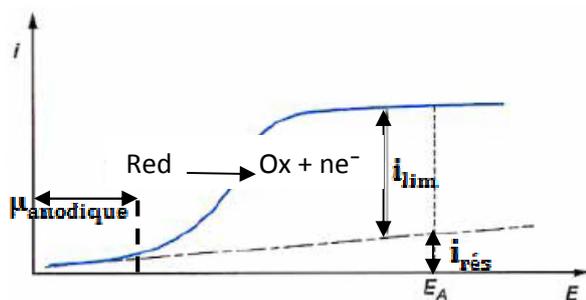
- Si  $\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| = 1$  : le système est réversible ;
- Si  $0.9 < \left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| < 1.1$  : le système est quasi-réversible ;
- Si  $0.7 < \left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| < 1.3$  : le système est irréversible.

A cause de sa simplicité la voltammétrie cyclique reste une méthode d'analyse très utilisée, elle permet d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques et le comportement des espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode [9].

## 6.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à mesurer le courant généré lors de l'oxydation ou la réduction d'un composé après lui avoir imposé ou fixé un potentiel correspondant soit à son potentiel d'oxydation ou de réduction, en fonction du temps.

Il est souvent préférable d'appliquer des tensions correspondant au palier de diffusion pour minimiser les risques de fluctuations du courant liés à des perturbations au niveau de l'électrode de référence. Et, il est possible, et parfois indispensable, de travailler à des potentiels moins élevés (potentiel correspondant à la partie ascendante de la vague), afin d'améliorer la sélectivité de la mesure.



**Figure I.6 :** Exemple de courbe intensité-potential d'oxydation d'une espèce réductible dissoute (surtension entre une électrode indicatrice et électrode de référence  $E_{anodique}$ )

En ampérométrie, le courant de diffusion permet de déterminer la concentration de l'espèce électroactive considérée, mais ce courant est constitué d'un courant limite " $i_{lim}$ " et d'un courant résiduel " $i_{rés}$ ". Ce dernier est composé à son tour, d'un courant faradique dû à l'électrolyse des impuretés et d'un courant capacitif qui est dû à la double couche formée à l'interface électrode/solution.

En général, le courant résiduel dépend de la nature de l'électrode et des traitements chimiques ou électrochimiques qu'elle a subit. Il limite la sensibilité de la mesure du courant dû à la réaction électrochimique.

L'intensité du courant est fonction de la concentration des espèces électro-actives qui seront oxydées ou réduites à l'électrode indicatrice. Il est donc possible, après étalonnage, de déterminer la concentration de certaines espèces présentes, par la mesure de l'intensité. L'agitation du milieu est nécessaire, mais cela entraîne des fluctuations qui se traduisent parfois par un courant instable. On peut éliminer ce problème en maintenant une agitation uniforme et en additionnant lentement le réactif [10].

***Chapitre II : Méthodologie de  
modélisation par les plans d'expérience***

## **Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences**

### **Introduction**

La méthodologie des plans d'expériences est une méthode très utile pour la compréhension et l'optimisation des paramètres expérimentaux. Elle permet une étude de leurs influences sur les réponses choisies avec une diminution considérable du nombre d'essais. Les plans d'expériences permettent d'étudier un grand nombre de facteurs, de détecter d'éventuelles interactions et de modéliser précisément les résultats obtenus [11].

Dans ce chapitre, nous présenterons la terminologie qu'il faut adaptée leur de l'utilisation des plans d'expériences ainsi que les étapes à suivre pour son élaboration et les différents outils mathématiques utilisés pour la modélisation et l'optimisation. En suite, nous nous intéresserons au cas des plans de mélanges et nous énuméreront les contraintes qui peuvent influencer sur les proportions des constituants.

### **1. Généralités sur les plans d'expériences**

#### **1.1. Définition d'un plan d'expérience**

Un plan d'expérience est un modèle qui regroupe un ensemble d'outils et de méthodes statistiques visant à établir une relation entre les grandeurs étudiées et leurs sources de variations, en optimisant le procédé en question à un minimum d'essais avec un maximum d'efficacité sur les réponses obtenues [11, 12].

#### **1.2. Eléments de terminologie**

Les plans d'expériences utilisent différentes appellations dont il est nécessaire de connaître pour bien les comprendre et les appliquer.

Les réponses sont les grandeurs étudiées ou les grandeurs de sorties, elles correspondent à la grandeur mesurée à chaque essai et sont dépendante de la variation des facteurs. Ces derniers sont toutes variables, obligatoirement contrôlables, susceptible d'influencer sur la réponse observée. Ils peuvent être continus, discrets, ordonnables ou booléens.

Chaque facteur possède un domaine de variation limité par une borne inférieure et une borne supérieure, ce qui donne un espace expérimental. Une partie de ce dernier représente un domaine expérimental ou domaine d'étude qui est retenu par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire, un ensemble d'expériences bien définies, est représentée par une série de points disposés dans le domaine d'étude [11, 14].

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

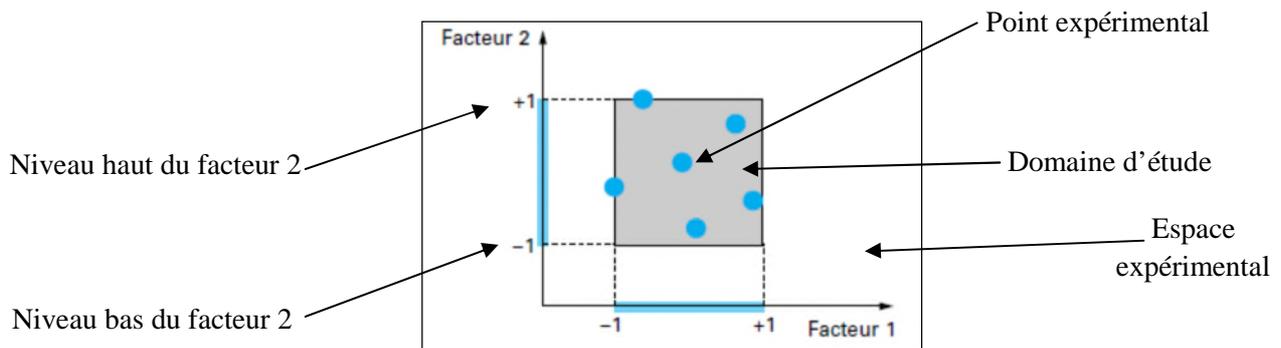


Figure II.1 : Représentation du domaine d'étude

### 1.2.4. Variables centrées et réduites

Les variables centrées et réduites appelées également variables codées ou unités codées, sont les variables les plus couramment utilisées dans la réalisation des plans d'expériences, car les logiciels de ces plans ne sont réalisables qu'avec ces unités et elles présentent aussi l'intérêt de pouvoir représenter les plans d'expériences de la même manière quelque soit les facteurs ou les domaines d'études retenus.

Les unités codées s'obtiennent par le remplacement du niveau haut d'un facteur par (+1) et de son niveau bas par (-1), ces modifications entraînent le déplacement de l'origine de mesure ainsi qu'un changement de l'unité de mesure et permet d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) [11].

La relation de passage des variables d'origine Z aux variables centrées réduites X est donnée par la relation suivante :

$$X = \frac{A - A_0}{\Delta A} \quad (\text{II.1})$$

avec :  $A_0 = \frac{A_{max} + A_{min}}{2}$  (II.2)

et  $\Delta A = \frac{A_{max} - A_{min}}{2}$  (II.3)

### 1.2.7. Degré de liberté (ddl)

Le nombre de degré de liberté indique le nombre de valeurs indépendantes qu'il est nécessaire de calculer pour déterminer les inconnus d'un modèle.

- Lorsqu'on a n mesures de la réponse et si le modèle mathématique choisi donne n équations indépendantes avec n inconnus, donc on aura n ddl.
- Dans le cas d'une moyenne, on cherche une seule inconnue qui est la moyenne, donc on aura n-1 ddl car une seule équation suffit pour sa détermination.
- Dans le cas d'un modèle polynomiale obtenu avec n mesures, on aura n équations à p inconnus, ce qui donne n-p ddl [9, 11].

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### 1.3. Démarche méthodologique d'un plan d'expérience

Les étapes, les plus importantes, à suivre pour construire un plan d'expérience sont les suivantes :

- a. Choisir la ou les réponses qui permettent de répondre sans ambiguïté à la question posée ainsi que les facteurs contrôlables.
- b. Choisir le plan d'expérience le plus adapté au problème.
- c. Réaliser les expériences.
- d. Analyser les résultats.
- e. Valider le modèle si le problème est résolu, sinon passer à l'acquisition progressive des connaissances [11].

### 2. Modélisation mathématique

La modélisation est l'établissement d'une équation mathématique qui permet de décrire les variations de la réponse étudiée en fonction des facteurs influents. La représentation de cette équation dans l'espace des variables nous permet d'optimiser les conditions expérimentales des facteurs étudiés.

L'intérêt de modéliser et d'optimiser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [14].

La variation de la réponse en fonction des facteurs qui l'influent est donnée par la relation suivante :

$$\hat{y} = f(x_1 + x_2 + \dots + x_n) \quad (\text{II.5})$$

Cette relation est trop générale, en faisant une approximation par le développement limité de Taylor-Mac, en considérant que les dérivées sont constantes, on aura un polynôme de degrés plus ou moins élevés :

$$\hat{y} = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots \quad (\text{II.6})$$

avec :

$y$  : La réponse ou grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et obtenue avec une précision donnée ;

$x_i$  : Le niveau attribué au facteur  $i$ , par l'expérimentateur pour un essai. Cette valeur est parfaitement connue et supposée déterminée sans erreur ;

$a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}$  : Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ces coefficients sont inconnus mais seront déterminés à partir des résultats d'expériences, ils sont dénommés comme suit :

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

$a_0$  : Terme constant ou moyenne ;

$a_i$  : Effets linéaires ;

$a_{ij}$  : Effets d'interactions ;

$a_{ii}$  : Effets quadratiques.

La modélisation complète de la réponse calculée doit prendre en compte les perturbations qui peuvent modifier légèrement la réponse mesurée et qui sont :

- Le manque d'ajustement ( $\Delta$ ), qui est la différence des résultats entre le modèle postulé et le modèle réel ;
- L'erreur aléatoire ou l'erreur expérimentale ( $\epsilon$ ), qui est la différence entre les résultats mesurés, il traduit la dispersion des résultats mesurés.

La somme de ses deux perturbations donne ce qu'on appelle les résidus ( $e$ ).

Donc, on aura :  $\hat{y} = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots + e$  (II.7)

Ce modèle est appelé modèle à priori ou modèle postulé, les modèles établis sont valables dans le domaine d'étude, domaine que l'on doit toujours préciser [11, 13].

La détermination des coefficients de l'équation (II.6), se fait par la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser la somme des carrés des résidus entre la variable réelle obtenue expérimentalement et celle obtenue à partir du modèle mathématique [15].

$$f = \sum_{i=1}^{i=n} (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (\text{II.8})$$

$\hat{y}_i$  : est la réponse calculée avec le modèle postulé.

Donc,

$$f = \sum_{i=1}^{i=n} [y_i - (a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots)] \quad (\text{II.9})$$

Les coefficients  $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}$  sont les coordonnées de minimum de la fonction.

Pour que  $F(a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii})$  atteigne son minimum, il faut que :  $\frac{\partial F}{\partial a_i} = 0$  (II.10)

### 2.1. Analyse de la régression sous forme matricielle

La méthode de la régression sous forme matricielle est l'outil statistique le plus habituellement mis en œuvre pour trouver les coefficients de l'équation de régression suivante :  $\hat{y} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n$  (II.11)

L'équation (3) peut se présenter par l'écriture matricielle suivante :

$$Y = A \cdot X \quad (\text{II.12})$$

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

avec :

$Y$  : vecteur de réponses ;

$X$  : matrice des expériences, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé ;

$A$  : vecteur des coefficients.

Donc, le modèle matricielle peut s'écrire :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_{01} & x_{11} & \cdots & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & \cdots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ x_{0n} & x_{1n} & \cdots & x_{kn} \end{pmatrix} \quad (\text{II.13})$$

L'écriture matricielle (II.13) permet d'avoir un système d'équations normales destiné à déterminer les coefficients  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ .

L'équation (II.12) peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$({}^tX \cdot X) \cdot A = {}^tX \cdot Y \quad (\text{II.14})$$

avec :

${}^tX \cdot X$  : Matrice des variances

$${}^tX \cdot X = \begin{pmatrix} \sum x_{0i}^2 & \sum x_{0i}x_{1i} & \cdots & \sum x_{0i}x_{ki} \\ \sum x_{1i}x_{0i} & \sum x_{1i}^2 & \cdots & \sum x_{1i}x_{ki} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \sum x_{ki}x_{0i} & \sum x_{ki}x_{1i} & \cdots & \sum x_{ki}^2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.15})$$

${}^tX \cdot Y$  : Matrice colonne

$${}^tX \cdot Y = \begin{pmatrix} \sum x_{0i}y_i \\ \sum x_{1i}y_i \\ \vdots \\ \sum x_{ki}y_i \end{pmatrix} \quad (\text{II.16})$$

A partir de l'équation (II.14), on obtient :

$$\hat{A} = ({}^tX \cdot X)^{-1} \cdot {}^tX \cdot Y \quad (\text{II.17})$$

Où :  $({}^tX \cdot X)^{-1}$  est la matrice inverse de la matrice  $({}^tX \cdot X)$ . [11, 12]

### 2.2. Modèles mathématiques

Pour décrire la variation de la réponse en fonction des facteurs, on doit chercher un modèle polynomiale qui représente bien le phénomène étudié. Les réponses sont reliées aux variables par la relation mathématique suivante :

$$\hat{y} = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \cdots \quad (\text{II.18})$$

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### 2.2.1. Modèle du premier degré :

- a. Sans interaction :** Dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre les facteurs, la valeur de la réponse se déduit de la relation matricielle :  $\hat{y} = a_0 + AX$  (II.19)

avec :  $A$  : Vecteur des coefficients ;

$X$  : Vecteur des proportions ;

$a_0$  : Valeur de la réponse au point d'origine.

- b. Avec interaction :** C'est le cas où les interactions entre les facteurs doivent être considérées. Pour un modèle à trois facteurs, ils sont exprimés par le modèle polynomial suivant :

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{II.20})$$

### 2.2.2. Modèle quadratique ou modèle du second degré :

C'est un modèle du premier degré auquel des monômes d'ordre deux ont été ajoutés, il permet en effet de prendre en compte les termes quadratiques. Pour trois constituants, on aura :

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 \quad (\text{II.21})$$

### 2.3. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (Analysis Of Variance ou ANOVA) est une méthode qui utilise des mesures de variances pour contrôler la qualité globale de la modélisation.

Autrement dit, elle permet de tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée et d'estimer si les effets calculés sont significatifs ou non.

Le principe de l'analyse de la variance consiste d'abord à décomposer la somme des carrés des réponses mesurées corrigées à la moyenne en deux carrés, l'un correspond au modèle mathématique et l'autre aux résidus. Puis, à évaluer l'importance de ces différents carrés par rapport à la variance de la réponse. Dans le cas où l'on connaît cette variation, on obtient une bonne estimation de l'importance des carrés. Dans le cas contraire, on est amené à poser des hypothèses pour la remplacer [16].

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### 2.3.1. Somme des carrés des réponses mesurés

Les réponses peuvent s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \quad (\text{II.22})$$

et la somme des carrés des réponses sous la forme :

$$\sum y_i^2 = y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_n^2 = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} (y_1 \ y_2 \ \dots \ y_n) = {}^t Y \cdot Y \quad (\text{II.23})$$

Les n réponses sont indépendantes, la somme des carrés des réponses mesurées est calculée avec n degrés de liberté.

### 2.3.2. Décomposition de la somme des carrés des réponses mesurées

Si on effectue plusieurs essais dans un domaine d'étude, on obtiendra un système à n équations et p inconnues que nous pouvons écrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = A \cdot X + e \quad (\text{II.24})$$

Donc, la matrice des résidus s'écrit :

$$e = Y - A \cdot X \quad (\text{II.25})$$

La transposition de ces matrices donne :

$${}^t e = {}^t Y - {}^t A \cdot {}^t X \quad (\text{II.26})$$

Le produit des équations (II.25) et (II.26) donne le produit des résidus :

$$\begin{aligned} {}^t e \cdot e &= ({}^t Y - {}^t A \cdot {}^t X) \cdot (Y - A \cdot X) \\ &= {}^t Y Y - {}^t A {}^t X Y - {}^t Y A X + {}^t A {}^t X X A \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

La matrice  ${}^t A {}^t X Y$  est une matrice scalaire qui est égale à sa transposée, on aura donc :

$${}^t e \cdot e = {}^t Y Y - 2 {}^t A {}^t X Y + {}^t A {}^t X X A \quad (\text{II.28})$$

D'après le critère des moindres carrés, on a l'expression des coefficients  $\hat{A}$  lorsque la somme des carrés des résidus est minimale :  $\hat{A} = ({}^t X \cdot X)^{-1} \cdot {}^t X \cdot Y$  (II.29)

Alors,  $({}^t X \cdot X) \cdot \hat{A} = {}^t X \cdot Y$  (II.30)

On trouve finalement la valeur de la somme des carrés des réponses mesurées comme suit :

$${}^t Y Y = \widehat{{}^t A} {}^t X Y + {}^t e e \quad (\text{II.31})$$

La somme des carrés des réponses mesurées se décompose en deux termes :

- terme  $\widehat{{}^t A} {}^t X Y$  dépend du modèle mathématique choisi pour faire la régression, de l'emplacement des points expérimentaux et des réponses mesurées.

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

- terme  $e_i$  dépend des résidus et regroupe l'erreur expérimentale et l'écart introduit par la différence entre le vrai modèle et le modèle choisi [16].

Les résultats de l'analyse des somme des carrés sont représentés par un tableau, appelée tableau de l'analyse des sommes des carrés semblable au tableau suivant :

Source de variation	Degré de liberté (ddl)	Somme des carrés
SCRC	p	$\sum \hat{y}_i^2$
SCE	n-p	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$
SCRM	n	$\sum y_i^2$

**Tableau II.1** : tableau de l'analyse de la somme des carrés

### 2.3.3. Décomposition de la somme des carrés des réponses mesurées corrigées à la moyenne

On suppose que les réponses ont été calculées avec le modèle postulé :

$$y = f(x_1 + x_2 + \dots + x_n) + e_i \quad (\text{II.32})$$

En utilisant la méthode des moindres carrés, c'est-à-dire en minimisant la somme des carrés des écarts. Dans ce cas, les réponses calculées s'écrivent ( $\hat{y}$ ) et les écarts ( $e$ ) prennent des valeurs particulières  $r_i$  qui s'appellent les résidus. Les résidus sont donc des valeurs particulières des écarts. On a :

$$\hat{y} = f(y_1 + y_2 + \dots + y_n) + r_i \quad (\text{II.33})$$

Avec ces nouvelles notations, la relation donnant la réponse peut s'écrire :

$$y_i = \hat{y}_i + r_i \quad (\text{II.34})$$

L'analyse classique de la variance fait intervenir non pas les réponses mais la différence entre les réponses et leur moyenne, donc on aura :

$$y_i - \bar{y} = \hat{y}_i - \bar{y} + r_i \quad (\text{II.35})$$

Sachant que dans la méthode des moindres carrés, la moyenne des réponses mesurées est égale à la moyenne des réponses calculées avec le modèle postulé.

Lorsqu'on élève les deux membres de cette relation au carré, on obtient :

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum r_i^2 \quad (\text{II.36})$$

Cette dernière relation peut s'écrire :

$$SCRM_m = SCRC_m + SCE \quad (\text{II.37})$$

avec,

$SCRM_m$  : Somme des carrés des réponses mesurées corrigées à la moyenne ;

$SCRC_m$  : Somme des carrés des réponses calculées corrigées à la moyenne ;

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

SCE : Somme des carrés des résidus, correspond à la plus faible valeur de la somme des carrés des écarts [11].

Source de variation	Degré de liberté (ddl)	Somme des carrés
SCRC <sub>m</sub>	p-1	$\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2$
SCE	n-p	$\sum(y_i - \hat{y}_i)^2$
SCRM <sub>m</sub>	n-1	$\sum(y_i - \bar{y})^2$

**Tableau II.2** : Tableau de l'analyse de la variance

### 2.3.4. Evaluation globale du modèle choisi

En utilisant les résultats de l'analyse de la somme des carrés et de la variance, et en introduisant des indices statistiques spécifiques on peut juger l'adéquation du modèle choisi.

## 2.4. Notions de statistiques appliquées aux plans d'expériences

Les tableaux de l'analyse de la somme des carrés et de l'analyse de la variance permettent d'établir des indices statistiques qui mesurent la qualité de la modélisation des réponses mesurées.

### 2.4.1. Erreur expérimentale

L'erreur expérimentale est donnée par une valeur centrale et une dispersion autour de cette valeur centrale.

En générale, on prend la moyenne arithmétique comme valeur centrale et l'écart-type comme mesure de la dispersion [11].

- La moyenne arithmétique :  $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i$  (II.38)

- L'écart-type :  $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (y_i - \bar{y})^2}$  (II.39)

### 2.4.2. Coefficient de détermination ou R carré

C'est un quotient qui permet d'avoir une idée sur l'ajustement de la courbe de régression établit par le modèle choisi, c'est-à-dire, il permet de savoir si le modèle de régression passe globalement près des points représentatifs des réponses mesurées.

$$R^2 = \frac{SCRC_m}{SCRM_m} = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II.40})$$

- Si  $R^2$  est proche de 1, la courbe est globalement bien ajustée, le modèle est représentatif ;
- Si  $R^2$  est proche de 0, la courbe est globalement mal ajustée [9, 16].

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### 2.4.3. Coefficient $R^2$ ajusté

Sachant que les réponses mesurées sont des grandeurs aléatoires, donc si on refait un grand nombre de fois le même plan, on aura une population de valeurs pour SCRC, SCRM et SCE, qui sont caractérisées par leurs moyenne, leurs variance et leurs distribution.

$$V(\text{SCE}) = \frac{\text{SCE}}{n-p} \quad ; \quad V(\text{SCRM}_m) = \frac{\text{SCRM}_m}{n-1} \quad ; \quad V(\text{SCRC}_m) = \frac{\text{SCRC}_m}{p-1}$$

On a :

$$R^2 = \frac{\text{SCRC}_m}{\text{SCRM}_m} = \frac{\text{SCRM}_m - \text{SCE}}{\text{SCRM}_m} = 1 - \frac{\text{SCE}}{\text{SCRM}_m} \quad (\text{II.41})$$

Le  $R^2$  ajusté prend en compte les variances :

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{V(\text{SCE})}{V(\text{SCRM}_m)} = 1 - \frac{\frac{\text{SCE}}{n-p}}{\frac{\text{SCRM}_m}{n-1}} = 1 - \frac{\text{SCE}}{\text{SCRM}_m} \cdot \frac{n-p}{n-1} = 1 - R^2 \cdot \frac{n-p}{n-1} \quad (\text{II.42})$$

Plus la valeur de  $R^2$  ajusté est faible, plus le modèle de régression est explicatif par rapport à la moyenne des réponses [16].

### 2.4.4. Test de Student

Il permet d'évaluer l'importance d'un coefficient, en comparant ce dernier à son écart-type. Cette comparaison se fait à l'aide de l'hypothèse nulle qui suppose que les grandeurs numériques que l'on compare sont identiques et considère deux issues contradictoires qui sont :

- Hypothèse nulle :  $H_0: a_0 = 0$
- Contre hypothèse nulle :  $H_a: a_0 \neq 0$

Le test de Student est donné par la relation :  $t = \frac{a_i}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}}$  (II.43)

avec :  $a_i$  : le  $i^{\text{ème}}$  coefficient de l'équation de régression ;

$\sigma$  : l'écart-type de l'échantillon ;

$n$  : nombre de mesure.

Pour juger la signification du coefficient  $i$ , on compare la valeur de  $t$  calculé à une valeur critique  $t_\alpha(f)$  pour un niveau de signification choisi  $\alpha$  et un nombre de degré de liberté  $f$  impliqué dans le calcul de l'écart-type de l'échantillon.

- Si  $t > t_\alpha(f)$ , le coefficient est significativement différent de zéro, on accepte l'hypothèse  $H_a$  et on exclut le coefficient de l'équation de régression ;
- Si  $t < t_\alpha(f)$ , le coefficient n'est pas significativement différent de zéro, on accepte l'hypothèse  $H_0$  à une probabilité  $\alpha$  [9].

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### 2.4.5. Test de Fisher

C'est un rapport entre deux variances, il permet de vérifier la signification de l'équation de régression.

$$F = \frac{V(\text{SCRC}_m)}{V(\text{SCE})} = \frac{\frac{\text{SCRC}_m}{p-1}}{\frac{\text{SCE}}{n-p}} = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (p-1)}{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / (n-p)} \quad (\text{II.44})$$

La comparaison de la valeur de F trouvée ci-dessus à une valeur critique  $F_c(\alpha, f_1, f_2)$ , donnée par la table de Fisher, pour un niveau de signification choisi et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = p - 1$  et  $f_2 = n - p$ , permet d'interpréter le résultat :

- Si  $F > F_c(\alpha, f_1, f_2)$ , l'équation choisie est adéquate ;
- Sinon, l'équation est à rejeter [15, 16].

### 2.4.6. Test de Fisher-Snedecor

C'est un test qui permet de chercher le biais du modèle et de savoir si le modèle établit bien une relation entre la variation des facteurs et de la réponse ou bien c'est dû à un changement ou fluctuation aléatoire de la réponse dans le domaine expérimental.

Ce test utilise la statistique de Fisher et consiste à comparer la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F_{Snd} = \frac{V(\text{SCE})}{s_{rep}^2} \quad (\text{II.45})$$

La comparaison de la valeur de F trouvée ci-dessus à une valeur critique  $F_c(\alpha, f_1, f_2)$ , donné par la table de Fisher, pour un niveau de signification choisi et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = n - p$  et  $f_2 = n - 1$ , permet d'interpréter le résultat :

- Si  $F_{Snd} > F_c(\alpha, f_1, f_2)$ , donc le modèle considéré est biaisé,
- Sinon, le modèle considéré est sans biais, ce qui revient à dire que la part des variations des réponses non expliquées par le modèle est aléatoire [15, 17].

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### 3. Les plans de mélanges

#### 3.1. Définition d'un plan de mélanges

Le plan de mélange est l'un des plans d'expériences, dans lequel les facteurs sont dépendants, on les utilise lorsque la réponse étudiée dépend des proportions des constituants du mélange et non pas des quantités de mélange utilisé.

#### 3.2. Les types des plans de mélanges

##### 3.2.1. Les plans de mélanges sans contraintes

Les plans de mélanges sans contraintes sont appliqués lorsqu'il y a possibilité de réaliser les mélanges de toutes compositions depuis 0 à 100% sans qu'il y ait limitation du domaine d'étude, c'est-à-dire que tous les points du domaine sont possibles.

##### 3.2.2. Les plans de mélanges avec contraintes

Dans ce type de plans, les mélanges sont caractérisés par de nombreuses contraintes qui peuvent peser sur le choix des proportions des contraintes. En fonction de celles-ci, la planification de l'étude est modifiée et doit être adaptée à chaque cas.

#### 3.3. Représentation géométrique des plans de mélanges

Les plans de mélanges sont représentés de la même manière que les plans d'expériences sauf que dans ce cas il faut prendre en considération la contrainte fondamentale des mélanges.

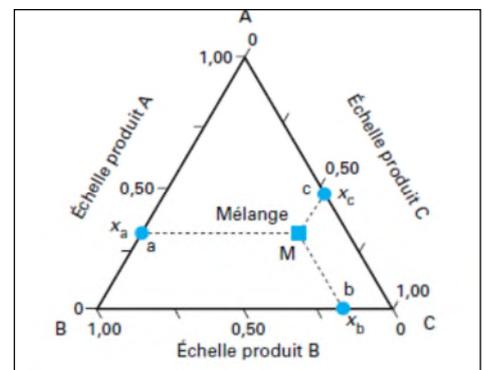
Par exemple, pour un mélange quelconque à trois constituants contenant  $x_a$  du constituant A,  $x_b$  du constituant B et  $x_c$  du constituant C. On a :

$$x_a + x_b + x_c = 1 \quad (\text{II.46})$$

La relation (15) montre que les points de coordonnées  $x_a$ ,  $x_b$  et  $x_c$  sont situés sur un plan passant par les trois points d'abscisse 1 sur les axes de coordonnées.

Puisque les teneurs  $x_a$ ,  $x_b$  et  $x_c$  varient entre 0 et 1, donc le domaine du mélange se limite à un triangle équilatéral ayant pour sommets les trois points d'abscisses 1.

Ce triangle équilatéral est appelé simplex régulier, car il est à deux dimensions et définit par trois points qui sont équidistants les uns des autres.



**Figure II.2 :** Représentation des mélanges à trois constituants sur un triangle équilatérale

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### 3.4. Les types de plans de mélanges sans contraintes

Suivant l'emplacement des points représentatifs des compositions, on peut classer les plans du mélange en trois types :

#### 3.4.1. Plans en réseaux de Scheffé

Un réseau est caractérisé par la répartition régulière des points dans l'espace expérimentale, c'est-à-dire par leurs coordonnées (figure II.3).

Le pas du réseau est  $1/m$  et les coordonnées des points expérimentaux sont :  $0 ; 1/m ; 2/m ; \dots ; m/m=1$ .

Pour nommer ces plans, on utilise deux chiffres :

- Le premier correspond au nombre de constituants du mélange ( $n$ ) ;
- Le deuxième correspond au diviseur utilisé pour établir le pas du réseau ( $m$ ).

Ces deux chiffres sont séparés par une virgule et mis entre deux accolades.

Le nombre d'essais à réaliser par un plan  $\{n, m\}$  est donné par la formule :  $C_{n+m-1}^m = \frac{(q+n-1)!}{n!(q-1)!}$

#### 3.4.2. Plans de mélanges centrés

Ces plans se distinguent des plans en réseaux par la présence systématique d'un point central qui correspond à une composition contenant autant de chacun des constituants du mélange (figure II.3).

Dans le cas de trois constituants, le plan centré permet d'étudier :

- Les produits purs ;
- Les mélanges moitié-moitié de deux produits ;
- Les mélanges contenant un tiers de chaque produit pur.

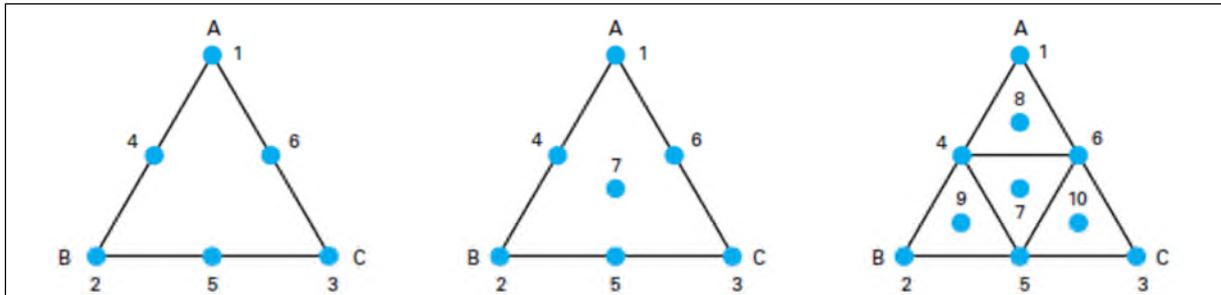
Le nombre de mélange à étudier pour les plans de mélange centrés à  $n$  constituants est donnée par :  $N = 2^n - 1$ .

#### 3.4.3. Plans de mélanges centrés augmentés

Ce sont des plans de mélange centrés auquel on ajoute le centre de gravité des simplex unitaires (figure II.3).

Dans le cas de trois constituants, en plus des points déjà occupés dans le plan de mélange centrés, il reste à ajouter trois points au milieu des simplexes unitaires, dont les coordonnées sont  $2/3$  et  $1/6$  [17].

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences



**Figure II.3 :** Représentation de plan de mélange en réseaux (à gauche), plan de mélange centré (au milieu) et plan de mélange centré augmenté (à droite)

### 3.5. Les différentes contraintes sur les constituants du mélange

Les plans de mélange ont lieu à cause de trois contraintes, qui sont :

#### 3.5.1. La contrainte fondamentale des mélanges

La contrainte fondamentale des mélanges exprime l'indépendance des facteurs dans le plan de mélange.

Si on considère un mélange à  $n$  constituants et  $x_i$  les teneurs en composants  $i$ , qui sont liées entre elles avec la contrainte fondamentale suivante : « La somme des proportions des constituants du mélange satisfait à la relation :  $\sum_{i=1}^n x_i = 100\%$  ou  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$  ».

#### 3.5.2. Les contraintes sur les bornes inférieures et/ou supérieures des teneurs des constituants

##### 3.5.2.1. Les contraintes sur les bornes inférieures des proportions

On parle des contraintes sur les bornes inférieures des teneurs  $x_i$ , si ces teneurs ne peuvent pas descendre au-dessus d'une certaine limite basse  $L_i$ .

Ces limites diminuent le domaine d'étude mais ne changeant pas sa forme, et de manière générale, pour que le domaine d'expérience existe il faut que  $0 \leq \sum L_i \leq 1$ .

##### 3.5.2.2. Les contraintes sur les bornes supérieures des proportions

On parle des contraintes sur les bornes supérieures des teneurs  $x_i$ , si ces teneurs ne peuvent pas aller au-delà d'une certaine limite haute  $U_i$ .

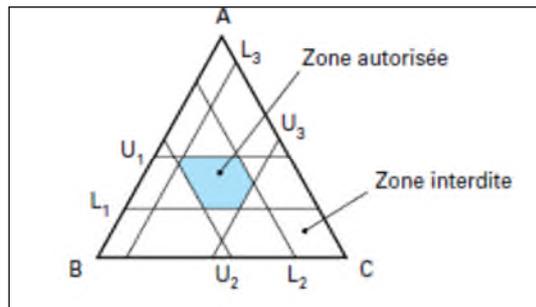
Ces limites diminuent le domaine d'étude et risquent de changer sa forme, et de manière générale, pour que des mélanges soient possibles, il faut que  $\sum U_i \geq 1$ .

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### 3.5.2.3. Les contraintes mixtes

Il peut y avoir, en même temps, des limites basses et des limites hautes qui influencent sur les teneurs des constituants d'un mélange. Pour trois composants, le triangle des compositions illustré sur la figure II.4 est divisé en trois zones :

- La zone interdite par la limite haute ;
- La zone interdite par la limite basse ;
- La zone autorisée entre les deux limites.



**Figure II.4 :** limites hautes et basses délimitant un domaine d'étude polygonal

Les contraintes mixtes modifient le domaine d'étude en formant un polygone, polyèdre ou hyper-polyèdre suivant le nombre de constituants du mélange. Cette modification du domaine d'expérience impose un nouveau type de plan de mélange qui est le plan de mélange à sommets extrêmes. La mise en place et l'exécution de ces plans nécessitent les étapes suivantes :

#### a- La vérification de la compatibilité des limites hautes et des limites basses

Il est important de vérifier la compatibilité des contraintes afin d'obtenir un domaine expérimentale cohérent. Pour cela, on calcul l'étendue relative du chaque produit  $i$ , qui est la différence entre la limite haute  $U_i$  et la limite basse  $L_i$  :

$$\Delta = U_i - L_i \quad (\text{II.47})$$

Pour que les limites soient compatibles, il faut que les relations suivantes soient simultanément respectées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta = U_i - L_i \leq 1 - \sum L_i \\ \Delta = U_i - L_i \leq \sum U_i - 1 \end{array} \right\} \quad (\text{II.48})$$

Sinon les limites sont incompatibles et il faut les modifier pour les rendre compatibles, soit en augmentant et/ou diminuant les limites hautes et/ou les limites basses.

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

### b- Le choix de l'emplacement des points expérimentaux

L'emplacement des points expérimentaux dépend du modèle mathématique postulé. L'établissement du modèle permet de calculer le nombre de sommets, d'arêtes, de faces et d'hyper-faces du domaine d'étude grâce à des logiciels de plans d'expériences spécialement conçus pour effectuer ces calculs.

### c- La réduction du nombre des points expérimentaux

L'inconvénient majeur des plans à sommets extrêmes est leur grand nombre d'essais. Pour réduire ce nombre en fournissant une meilleure précision sur les réponses, on utilise les plans D-optimaux qui sont basés sur le calcul de l'algorithme du déterminant maximal à l'aide des logiciels des plans d'expériences.

À la fin du calcul, l'expérimentateur sera capable, avant de réaliser le premier essai, de relier le nombre et l'emplacement des points expérimentaux à la précision sur les coefficients du modèle et on a intérêt à réduire leur variance dans le but de minimiser l'erreur expérimentale [16, 18].

### 3.5.3. Contraintes relationnelles

Deux autres types de contraintes se rencontrent dans l'étude des mélanges. Il s'agit :

- soit de conserver un rapport constant entre les proportions de deux constituants :

$$\frac{x_1}{x_2} = \text{constante} \quad \text{ou} \quad k_1 \leq \frac{x_1}{x_2} \leq k_2 \quad (\text{II.49})$$

- soit de respecter une relation d'addition entre les proportions de deux ou de plusieurs constituants :

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{ou} \quad k_3 \leq x_1 + x_2 \leq k_4 \quad (\text{II.50})$$

Ces nouvelles contraintes entraînent de nouvelles restrictions sur le domaine d'étude et modifient l'emplacement des points d'expérimentation [12].

## 4. Optimisation

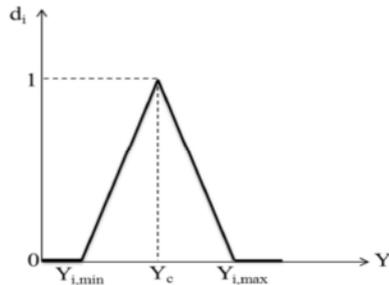
Après l'étape de modélisation d'un phénomène par un modèle de régression, il est important d'agir sur le système afin d'en améliorer ces performances, ce qui nécessite de passer à l'étape de l'optimisation, c'est-à-dire celle de la minimisation ou de la maximisation d'une fonction qui dépend de la réponse souhaitée pour le système étudié [19].

Lorsque plusieurs réponses sont évaluées par un plan d'expériences, il est peu probable que les coordonnées des optima obtenues pour chaque réponse soient identiques. Dans cette situation, il est nécessaire de trouver un compromis afin de répondre aux objectifs

## Chapitre 2 Méthodologie de modélisation par les plans d'expériences

fixés. C'est ce qui fait introduire la notion de désirabilité qui permet de prendre en considération les limites données pour chaque réponse.

Dans le cas où l'on souhaite avoir une valeur cible d'une réponse, la fonction de désirabilité individuelle est représentée sur la figure II.5.



**Figure II.5 :** Fonction de la désirabilité d'une réponse à cibler

Si on cherche par exemple une valeur cible  $Y_c$  de la réponse  $Y_i$ , l'équation permettant de calculer les valeurs de désirabilités individuelles peut être présentée de la façon suivante :

$$d_i = \begin{cases} 0 & \Leftrightarrow Y_i \leq Y_{i,\min}, Y_i \geq Y_{i,\max} \\ \frac{Y_i - Y_{i,\min}}{Y_c - Y_{i,\min}} & \Leftrightarrow Y_{i,\min} \leq Y_i \leq Y_c \\ \frac{Y_i - Y_{i,\max}}{Y_c - Y_{i,\max}} & \Leftrightarrow Y_c \leq Y_i \leq Y_{i,\max} \\ 1 & \Leftrightarrow Y_i = Y_c \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

avec :

$Y_{i,\min}$  : la valeur en dessous de laquelle la réponse  $Y_i$  ne convient pas ( $d_i = 0$ ) ;

$Y_{i,\max}$  : la valeur cible au-dessus de laquelle la réponse  $Y_i$  est très satisfaisante ( $d_i = 1$ ).

Après transformation des réponses en fonctions de désirabilité individuelle, l'étape suivante consiste à rassembler ces fonctions en une seule désirabilité globale  $D$  obtenue à partir de la moyenne géométrique des fonctions de désirabilité individuelle :

$$D = \left[ \prod_i^{w_i} d_i \right]^{1/\sum w_i} \quad (\text{II.52})$$

Les paramètres  $w_i$  permettent de moduler l'importance que l'on accorde à chacune des réponses.

Après avoir défini les fonctions de désirabilité individuelle et la fonction de désirabilité globale, l'étape suivante consiste à rechercher un optimum multicritère, c'est-à-dire à rechercher les valeurs des facteurs d'entrée qui conduisent aux réponses souhaitées [20].

***Chapitre III : Peroxyde d'hydrogène  
et EPC***

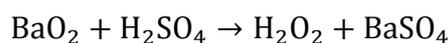
**Introduction**

Le peroxyde d'hydrogène est une molécule universelle qui influence l'écosystème et la santé humaine. Il est couramment utilisé dans divers domaines de la chimie ; en analyse clinique, pharmaceutique, alimentaire, environnementale, etc... [21, 22]. Par conséquent, sa détermination précise est très importante, et de nombreuses méthodes ont été développées pour sa détection mais les méthodes électrochimiques basées sur les électrodes modifiées par les enzymes sont considérées comme les plus intéressantes. Cependant, les électrodes modifiées par des enzymes souffrent habituellement d'un coût élevé, d'une durée de vie limitée, d'une instabilité et d'une procédure d'immobilisation compliquée [23]. Alors, il est impératif de développer des capteurs H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> non enzymatiques à haute sensibilité.

Dans ce chapitre, on va présenter d'abord des généralités sur le peroxyde d'hydrogène et l'importance de sa détection. Ensuite, nous présentons un bref historique sur les électrodes à pâte de carbone et l'intérêt de leur modification par le bleu de Puse dans la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**1. Peroxyde d'hydrogène****1.1. Historique**

Le peroxyde d'hydrogène a été isolé pour la première fois en 1818 par le chimiste français Thénard. En 1885, le peroxyde d'hydrogène a été fabriqué en traitant le peroxyde de baryum par des acides comme l'aide phosphorique, hydrochlorique et sulfurique, selon la réaction suivante :



Au début, on pensait que la molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était instable, mais des travaux supplémentaires ont montré que l'instabilité était due à des impuretés d'ions métalliques telles que des traces de fer ou de cuivre.

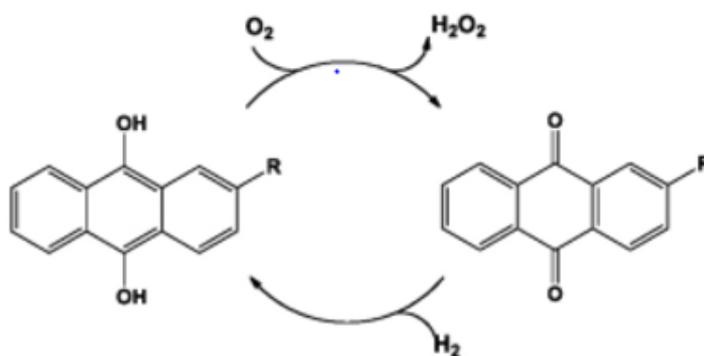
Depuis les années 1910, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est devenu un élément commercial important, en raison de la découverte de ses propriétés de blanchiment et antiseptiques basées sur son comportement comme agent oxydant. Son importance augmente encore, tant dans les procédés chimiques que dans les usages militaires (dans les roquettes et les missiles) en tant qu'agent oxydant [24].

### 1.2. Production

Le peroxyde d'hydrogène est principalement produit par les trois processus suivant :

- Electrolyse du bisulfate d'ammonium ;
- Auto-oxydation d'alkylanthraquinones ;
- Oxydation partielle des alcools secondaires.

Le processus principal pour la synthèse de  $H_2O_2$  est l'auto-oxydation d'alkylanthraquinones, tel que le 2-éthylanthraquinone dans un processus cyclique continu, qui donne le 2-éthylanthrahydroquinone, représenté par le schéma réactionnel qui suit :



**Figure III.1 :** Le cycle de processus de l'auto-oxydation de 2-éthylanthraquinone

Pour ce processus, une solution de 2-éthylanthraquinone contenu dans un mélange de solvant organique, comme l'alkyle de benzène, il est catalytiquement hydrogéné en 2-éthylanthrahydroquinone en présence d'un catalyseur constitué d'alumine activée. La réduction est typiquement effectuée à 35-40°C, sous pression d'hydrogène de 1 à 3 atm.

Le peroxyde d'hydrogène est extrait des produits d'oxydation avec une quantité suffisante d'eau pour produire 20 à 25% d'une solution aqueuse de  $H_2O_2$ . Cette solution diluée va être ensuite concentrée par une distillation à vide jusqu'à 28-35%. Des concentrations élevées de 90-99%, que l'on trouve dans le commerce, sont préparées par une distillation fractionnée supplémentaire [25].

### 1.3. Structure

La molécule de  $H_2O_2$  est inclinée, la structure de sa chaîne est représentée sur la figure III.2. Il n'y a qu'une faible barrière à la rotation interne autour de la liaison O-O. Dans l'état liquide, l'  $H_2O_2$  est encore plus fortement associé par liaison hydrogène que  $H_2O$  [26].

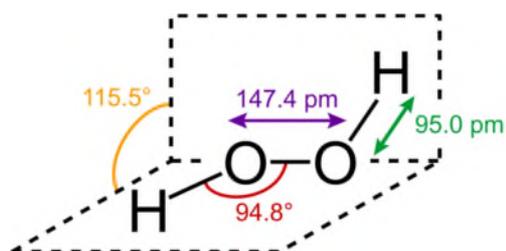
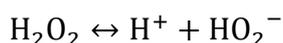


Figure III.2 : Structure du peroxyde d'hydrogène

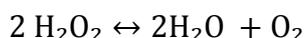
#### 1.4. Propriétés

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide incolore, miscible à l'eau et à la glycérine en toutes proportions. Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  bout à  $150,2^\circ\text{C}$  et se solidifie à  $-0,43^\circ\text{C}$ . Sa densité volumique est de  $1,44\text{ g/mL}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Celle-ci diminue avec la concentration (par exemple, à  $20^\circ\text{C}$  la densité est de  $1,11$  pour une solution à  $30\%$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $1,36\text{ g/mL}$  pour une solution à  $85\%$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [27].

Dans les solutions aqueuses diluées, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus acide que l'eau, sa constante d'ionisation est :  $K_{20^\circ\text{C}} = 1,5 \cdot 10^{-12}$ .



En présence d'impuretés, comme les traces d'ions métalliques, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose exothermiquement en eau et dioxygène.



Les réactions redox du peroxyde d'hydrogène sont représentées par les demi-réactions suivantes :



Ces informations indiquent que  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un agent oxydant fort soit pour les solutions acides ou basiques. Sauf que, pour les agents oxydants les plus forts comme  $\text{MnO}_4^-$ , il va se comporter comme un agent réducteur.

#### 1.5. Importance et usage commercial

Les exigences pour la détection sélective du peroxyde d'hydrogène proviennent des principales raisons suivantes. Le peroxyde d'hydrogène lui-même est un agent de menace chimique présent dans les eaux pluviales et souterraines en tant que rejet de diverses industries chimiques et de centrales nucléaires [28, 29]. En outre, le peroxyde d'hydrogène est utilisé pour la désinfection des bassins d'eau, des emballages alimentaires et des boissons [30], ce qui rend important de mesurer sa concentration résiduelle. D'autre part, le peroxyde d'hydrogène est un produit secondaire des oxydases, c'est l'élément sensible dans la plupart

des biocapteurs et kits d'analyse enzymatiques existants. La détection à faible potentiel du peroxyde d'hydrogène s'est révélée être la procédure la plus progressive pour le fonctionnement des biocapteurs à base d'oxydase, offrant à la fois une sensibilité et une sélectivité élevées en présence de composés facilement oxydables.

Le peroxyde d'hydrogène est connu également pour son utilisation comme agent de blanchissement pour les textiles et les pâtes de papier, en raison de sa décomposition en eau et oxygène [31]. L'avantage de ce processus est l'obtention d'un produit final qui combine à la fois une blancheur de haute qualité et une stabilité qui conserve sa résistance en tissus. En outre, les produits de décomposition,  $O_2$  et  $H_2O_2$ , sont facilement éloignés du tissu. Il est également utilisé dans le traitement des eaux usées pour le contrôle de l'odeur du sulfate d'hydrogène [25] qui doit être éliminé sous forme de  $SO_2$ .

À haute concentration, il peut servir de comburant pour la propulsion de fusées. En se décomposant dans le réacteur, il fournit le dioxygène nécessaire à la combustion des combustibles auxquels il est associé. Il a la particularité de pouvoir être aussi utilisé seul comme monergol (par exemple dans les Rocketbelts, ou encore dans les verniers). Dans ce dernier cas, c'est la décomposition exothermique du peroxyde d'hydrogène concentré, déclenchée dans la chambre du réacteur par contact avec un catalyseur, qui génère un jet d'oxygène et de vapeur d'eau à 600 °C.

Naturellement sécrété par le corps humain, il inhibe la synthèse de pigments colorés, dont la mélanine, et est responsable du blanchissement des cheveux. Il peut servir (à basse concentration, de 2 % jusqu'à 12 %) à décolorer les poils et cheveux, d'où l'expression « blonde peroxydée ». Il est utilisé en coiffure comme fixateur pour achever une permanente ou pour réaliser une coloration d'oxydation.

### **1.6. Détermination**

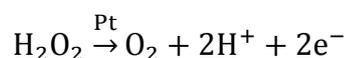
Plusieurs méthodes sont utilisées dans l'industrie pour la détermination du peroxyde d'hydrogène. Ceci inclut la titrimétrie [32], la spectrométrie [33] et la chimioluminescence [34]. Mais, ces techniques subissent des interférences, un long temps d'analyse et l'utilisation de réactifs coûteux. Les méthodes électro-analytiques sont les plus appropriées ; elles se caractérisent par de faibles limites de détection, des temps de réponse très rapide et permettent surtout de minimiser les interférences par une sélection judicieuses d'électrodes et des réactifs catalytiques spécifiques [35]. Les mesures nécessitent de petites quantités de solution et les capteurs peuvent être produits en masse ; ils sont peu coûteux.

Les biocapteurs basés sur la détection du peroxyde d'hydrogène combinent à la fois le pouvoir analytique des techniques électrochimiques avec la spécificité des processus de reconnaissance biologique. Le but est de produire un signal électrique qui se rapporte de manière simple à la concentration de l'analyse biologique. Pour cette raison, un réactif de reconnaissance biospécifique est immobilisé dans ou sur la surface d'une électrode appropriée, qui convertit le processus de reconnaissance biologique en une réponse quantitative ampérométrique ou potentiométrique. Un bon exemple de biocapteurs électrochimiques est celui du capteur à glucose (glucomètre). Ce dispositif ampérométrique, conçu par Clark [36] et développé par Updick et Hicks [37], représente la première utilisation d'une électrode enzymatique.

L'électrode est généralement basée sur le piégeage de la glucose oxydase (GOD) entre une membrane de dialyse et des membranes permselectives sur une électrode de travail en platine. Lorsque ce dispositif est immergé dans une solution contenant du glucose, le glucose est d'abord oxydé par l'action catalytique de la GOD :



La libération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par la réaction enzymatique ci-dessus est ensuite détectée ampérométriquement à la surface d'une électrode en platine.



En absence de produits interférant, le courant est directement proportionnel à la concentration du glucose dans la solution analytique [38].

## 2. Electrode à pâte de carbone

### 2. 1. Historique

Cela fait exactement 60 ans depuis que R. N. Adams a publié un article dans lequel il avait introduit pour la première fois un nouveau type d'électrode : l'électrode à pâte de carbone (EPC) [39]. L'idée originale d'Adams était de développer une électrode en carbone (HCE) qui aurait simulé le rôle de l'électrode à goutte de mercure (HME) dans l'oxydation anodique des composés organiques, où cette dernière ne pouvait pas être employée. Bien que l'objectif n'ait pas été atteint, Adams a publié ses recherches portant sur la caractérisation des EPC et leur applicabilité en voltammétrie anodique [40] et cathodique [41].

Kuwana, étudiant de R. N. Adams, a finalement abouti à l'invention d'un nouveau matériau d'électrode, une pâte de carbone d'une consistance plus épaisse, dont les propriétés étaient très proches de celles attendues pour le concept original [42].

Une étude de Farsang [43] a été considérée comme une première tentative pour l'optimisation de la composition de la pâte de carbone en observant le comportement de plusieurs EPC préparés à partir d'huile de silicone avec différents poids moléculaires.

Il a été démontré qu'il était possible d'augmenter la reproductibilité de la surface de l'électrode, par pulvérisation d'une solution de graphite colloïdal, de façon à recouvrir l'électrode d'une couche mince de carbone, conductrice, compacte et adhérente. Cette couche offre une surface d'électrode stable et suffisamment inerte pour permettre plusieurs mesures successives. En plus, ce procédé rapide et facile à mettre en œuvre présente l'avantage de ne nécessiter aucun traitement de polissage, et les risques de contamination sont très limités [44].

En 1983, M. E. Rice et al [45], ont étudiés l'effet de la nature du liant et de sa teneur dans la pâte sur les caractéristiques électrochimiques de l'électrode. Ils ont constatés que les électrodes à graphite sec donnent des courants résiduels très élevés qui pourront donner des résultats indésirables avec un transfert d'électrons rapide. Mais, en mélangeant le graphite avec le liant, ils arrivent à diminuer le courant résiduel, mais également, la vitesse de transfert de charges. Le comportement exact des électrodes à pâte de carbone n'est pas entièrement compris et la pâte de carbone représente une matrice commode pour l'incorporation d'éléments à caractéristiques appropriées.

Les EPC ont une utilité considérable pour la détection de  $H_2O_2$ , car elles présentent de bonnes performances analytiques, y compris une facilité de mesure, une détermination pratique en temps réel, à faible coût, haute sensibilité, sélective et précision raisonnable [46, 47, 48].

## **2.2. Composition de la pâte de carbone**

La pâte de carbone est constituée par le mélange d'une poudre de carbone avec un liant. La poudre de carbone (graphite) est le composant principal de la pâte qui assure les mesures électrochimiques. Elle doit respecter les critères suivants:

- taille micrométriques des particules ;
- distribution uniforme des particules ;
- pureté chimique élevée ;
- et faible capacité d'adsorption.

Naturellement, le type et la qualité du graphite utilisé, ainsi que sa quantité globale dans le mélange de pâte de carbone, ont une influence directe sur les propriétés du mélange obtenu.

Les liants sont généralement des liquides organiques qui relient mécaniquement les particules individuelles de graphite. Ils représentent un deuxième composant principal de la

pâte de carbone qui détermine ses propriétés. Les liants doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- inertie chimique et électrochimique ;
- viscosité élevée et faible volatilité ;
- solubilité minimale dans les solutions aqueuses ;
- immiscibilité avec les solvants organiques [42].

### **2.3. Caractéristiques de la pâte de carbone**

La consistance d'un mélange typique de pâte de carbone peut être comparée au beurre d'arachide [49]. Cette consistance n'est pas obtenue directement par homogénéisation dans le mortier [50], mais elle est obtenue plus tard en tassant sur le mélange dans le support de l'électrode. Ce paramètre physique peut induire certaines conséquences, par exemple, les mélanges de pâte trop sec ou trop liquide sont difficilement manipulés et leurs surfaces n'est habituellement pas renouvelables [51].

Les EPC ont la particularité d'être d'excellent conducteur, leurs résistance ohmique, contrairement à leurs consistance, a un effet directe sur les mesures électrochimiques. Par exemple en voltammétrie, elle contribue significativement sur le rapport signal/ bruit, et les EPC à forte résistance ohmique présentent une amélioration du courant de fond et une diminution considérable du bruit [52].

Les EPC peuvent être utilisées pendant plusieurs semaines au moins, leurs vieillissements dépend de plusieurs facteurs dont les plus fréquents sont la volatilisation du liant et la façon de stockage de la pâte [51].

### **2.4. Caractéristique électrochimiques de la pâte de carbone**

L'intervalle de potentiel et le courant de base sont les caractéristiques électrochimiques de l'électrode à pâte de carbone les plus importantes, et ils devront être testés pour chaque EPC nouvellement préparée. On peut affirmer brièvement que la plage de potentiel (définie par les limites de potentiel anodique et cathodique) dans laquelle les EPC peuvent être exploités est déterminée principalement par la qualité de la poudre de carbone et du liant ainsi que par leur proportion [53].

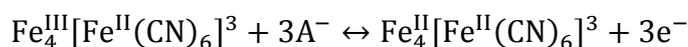
Le carbone est généralement reconnu pour avoir une large fenêtre électrochimique [54]. La gamme de potentiel typique des EPC dépend, naturellement, du type de l'électrolyte dans lequel les mesures sont destinées à être exécutées. Dans les solutions acides, la gamme de potentielle varie entre -1,0 et +1,5 V/ Ag / AgCl, en milieu neutre entre -1,3 et +1,4 V/ Ag / AgCl, et enfin, dans les électrolytes alcalins entre -1,2 et +1,2 V/ Ag / AgCl [49, 50, 54].

Le niveau des courants de fond ne peut pas être défini exactement, il dépend fortement de la composition de la pâte de carbone.

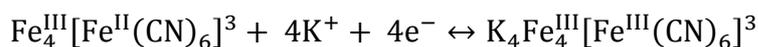
### 2.5. Electrode à pâte de carbone modifiée

La première modification des EPC avait lieu en 1964 avec des composés organiques comme le ferrocène, l'antraquinone ou le 5-Aminobenzophénone [55]. Et, les premières modifications des électrodes à pâtes de carbone avec des films de dioxyde de manganèse afin d'obtenir des capteurs pour la détermination de peroxyde d'hydrogène ont commencé à la fin des années 90 [56]. L'incorporation des enzymes ou de médiateurs dans la pâte de carbone résout plusieurs problèmes liés au transfert de charge dans l'électrode [57]. En effet, plusieurs médiateurs rédox ont été utilisés dans la conception des biocapteurs tels que le TCNQ, les TTF et bien d'autres. Parmi ces médiateurs, le bleu de Prusse a été largement le plus cité. Il est utilisé sous forme d'un film fin déposé sur la surface de l'électrode ou bien incorporé dans le volume de la matrice. En effet, dans plusieurs travaux portant sur les électrodes à pâte de carbone le bleu de Prusse a été mélangé avec le graphite et le liant. Le bleu de Prusse est connu sous le nom de peroxydase artificiel, il a une bonne capacité électro-catalytique pour la détection du peroxyde d'hydrogène, en présence d'oxygène, et est analogue à la famille biologique des enzymes peroxydases, responsable dans la nature pour réduire le peroxyde d'hydrogène [58].

Le bleu de Prusse (BP), également appelé bleu de Berlin, est un ferrocyanure ferrique, de formule chimique suivante :  $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ . Le voltamogramme cyclique de l'électrode de BP est représenté dans la figure III.3, elle présente deux pics anodiques et deux pics cathodiques. A des faibles potentiels, le bleu de Prusse se réduit à la structure dite blanc de Prusse, selon la réaction suivante :



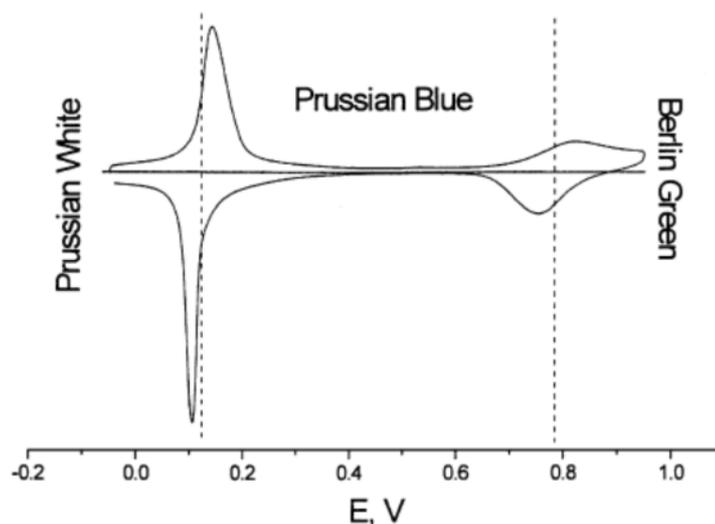
À des potentiels anodiques élevés, le bleu de Prusse se convertit en sa forme entièrement oxydée, appelée vert de Berlin, selon la réaction suivante :



Étant donné que la présence d'ions de métaux alcalins est douteuse dans l'état redox de bleu de Prusse, le seul mécanisme possible pour la compensation de charge dans le vert de Berlin est le piégeage d'anions lors d'une réaction oxydante [59].

La forme réduite de bleu de Prusse est connue pour avoir une activité catalytique élevée pour réduire le peroxyde d'hydrogène, d'une manière sélective, à faible potentiel et sans interférences avec d'autres molécules [60]. Et, la géométrie cubique de bleu est la cause

principale de cette sélectivité électrochimique. En effet, les molécules ayant un poids moléculaires supérieures à celui du peroxyde d'hydrogène comme l'acide ascorbique ou l'acide urique, ne peuvent pas pénétrés dans le réseau du BP est donné une réduction catalytique [61].



**Figure III.3 :** Voltampérogramme cyclique typique de bleu de Prusse sur une électrode en carbone vitreux pour 0,1 M KCl à 40 mV/s

Des analogues de bleu de Prusse ont été utilisés comme électro-catalyseurs pour le développement des capteurs électrochimiques pour la détection de  $H_2O_2$ . R. Garjonyte et A. Malinauskas [62], ont étudiés des électrodes en pâte de carbone (EPC), modifiées par des hexacyanoferrates ferreux, cupriques, cuivreux, cobalt et nickel. Ils ont montrés que ces métaux de transition permis la réduction cathodique du peroxyde d'hydrogène. Ils ont conclus que les pâtes modifiées par l'hexacyanoferrate ferreux présentes une réponse cathodique relativement élevée, mais sa sensibilité diminue considérablement avec l'augmentation de pH de la solution de 3 à 7. En revanche, les EPC basés sur les hexacyanoferrates cuivreux, cobalt et nickel ont montré leur sensibilité au peroxyde d'hydrogène, même à des valeurs de pH neutres.

*Chapitre V : Partie expérimentale  
et modélisation*

## Introduction

Dans ce chapitre on va présenter les techniques d'analyses utilisées dans notre étude ainsi que les résultats obtenus par la modélisation et l'optimisation avec leurs discussions.

## 1. Etude expérimentale

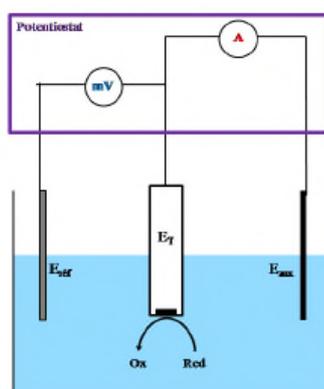
### 1.1. Matériels

#### 1.1.1. Potentiostat

Les mesures ampérométriques sont effectuées grâce à un dispositif expérimental qui comprend un potentiostat de marque Bio-logic SAS, piloté par un micro ordinateur doté d'un logiciel de gestion et d'exploitation Ec-Lab. Le potentiostat est relié à la cellule électrochimique à double parois à l'aide d'un système constitué de trois électrodes :

- une électrode de travail à pâte de carbone ;
- une électrode de référence au calomel saturé ECS (4 M KCl);
- et, une électrode auxiliaire ; un fil en platine.

Le montage potentiostatique est représenté dans la figure V.1.



**Figure V.1** : schéma du montage potentiostatique à 3 électrodes

#### 1.1.2. pH-mètre

Le pH-mètre est un appareil de marque BOECO BT-675 muni d'une électrode combinée en verre et d'une sonde thermocouple.

## 1.2. Réactifs

- Poudre de graphite fine de Merck (particules  $\leq 0.1\text{mm}$ ) ;
- l'huile de paraffine (Nujol) de saidal (Algérie);
- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  de Sigma-Aldrich;

- Acide chlorhydrique HCl de Polabo;
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de Sigma-Aldrich;
- hydrogène di-potassium phosphate anhydre ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) de Gifrer-Barbezat;
- di-hydrogène potassium phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de Gifrer-Barbezat ;
- Chlorure de potassium KCl de Barboza.

### 1.3. Mode opératoire

#### 1.3.1. Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte de base est une solution tampon phosphate PBS de concentration 0,1 M obtenu par dissolution d'une quantité bien déterminée de di-potassium hydrogène phosphate anhydre ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) et de potassium dihydrogène phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dans de l'eau bi-distillée contenant le sel support KCl de concentration 0,1 M. Le pH de la solution est ajusté à 6,5 par ajout de HCl (0,1M) ou NaOH (0,1M).

#### 1.3.2. Préparation de l'électrode à pâte de carbone

La pâte de carbone est préparée manuellement par le mélange de graphite, de graphite modifié et de nujol (figure V.2). On commence par la pesée des ingrédients dans les proportions désirées, et à l'aide d'un mortier, on les mélange intimement de façon à ce que la composition soit homogène. Cette opération dure un vingtaine de minutes. Ensuite, on introduit le mélange pâteux obtenu dans le creux de l'électrode, en veillant à ce qu'il soit bien tassé. Dans notre cas, nous utilisons une seringue en plastique illustrée dans la figure V.3.

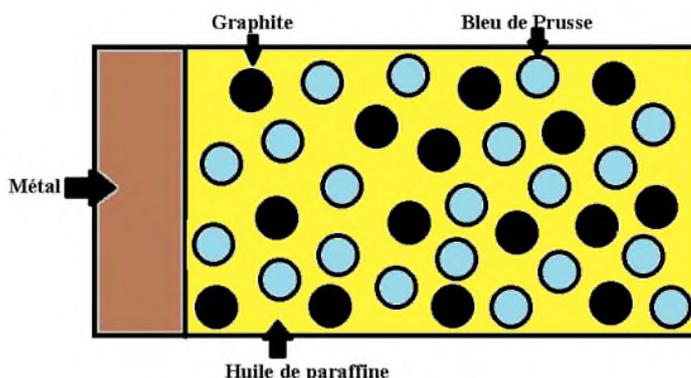


Figure V.2 : Schéma représentatif de la matrice de l'électrode



Figure V.3 : Photos d'une électrode de travail et vue de sa surface

Le contact électrique avec la pâte est établi par l'intermédiaire d'un fil de cuivre mince traversant le support en plastique. Enfin, l'électrode est polie sur du papier ordinaire pour rendre la surface basale de l'électrode lisse.

### 1.3.3. Voltammétrie cyclique

La voltampérométrie consiste à suivre l'évolution de la densité de courant sous l'effet d'une variation de la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

En effet, l'étude électrochimique du comportement de la pâte de carbone modifiée par le bleu de Prusse dans le capteur a été réalisée par voltampérométrie cyclique. Les différents voltamogrammes ont été enregistrés, en absence et en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $5 \mu\text{M}$ ), dans les conditions expérimentales suivantes :

- le domaine de potentiel exploré est entre  $-400 \text{ mV}$  et  $800 \text{ mV}$  ;
- la vitesse de balayage est fixée à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ;
- la température de la solution électrolytique est  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;
- la solution électrolytique est un tampon PBS de concentration  $0,1 \text{ M}$ .

### 1.3.4. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé. Cette technique a été employée pour la réduction électrochimique de peroxyde d'hydrogène.

Les mesures ont été effectuées dans une solution tampon PBS  $0,1 \text{ M}$  dans  $0,1 \text{ M}$  de KCl à un pH de  $6,5$ , sous une agitation magnétique douce. Le potentiel à l'électrode est maintenu à  $0,00 \text{ V/ECS}$ . Nous avons enregistré les courbes de calibrations après la stabilisation du courant de base en ajoutant, à l'aide d'une micropipette, successivement des quantités de peroxyde d'hydrogène de  $5$  à  $50 \mu\text{M}$ .

## 2. Etude du plan d'expérience

### 2.1. Description de l'étude

Bien que simple à mettre en œuvre, la préparation d'un capteur chimique à pâte de carbone nécessite beaucoup de rigueur afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

Sa composition joue un rôle très important sur la réponse ampérométrique du capteur. En effet, tenant compte du caractère conducteur du graphite amélioré par le médiateur et le

caractère isolant de la paraffine, la réponse en courant dépendra fortement des proportions des ingrédients de la pâte de carbone.

L'objectif de ce présent travail est l'optimisation des proportions des composants de la pâte de carbone à savoir le graphite, le graphite modifié par le bleu de Prusse et l'huile de paraffine, qui assure les meilleures caractéristiques analytiques et mécanique (constance de la pâte) du capteur.

## 2.2. Objectif de l'étude

Cette présente étude est une tentative de trouver un modèle mathématique fiable qui puisse simuler la réponse ampérométrique du capteur à peroxyde d'hydrogène en fonction de la composition de la matrice de l'électrode. A cette fin, nous avons utilisé la technique des plans d'expériences, en l'occurrence les plans de mélanges, qui nous semble adaptée à cette étude.

Afin de réduire le nombre de variables indépendantes apparaissant dans l'équation de régression, certaines variables seront gardées constantes tout au long des expériences à savoir : le volume de la solution, la température, la vitesse d'agitation, la vitesse de balayage, le pH et le potentiel imposé. L'équation de régression élaborée permet de relier la variable de sortie : amplitude du courant de réduction, aux variables d'entrée : fractions pondérales des constituants de la pâte de carbone.

## 2.3. Facteurs et leurs domaines

Le plan de mélange choisi pour notre étude est un plan de mélange avec contraintes hautes et basses. Les variables d'entrées sont les proportions des différents constituants de l'électrode, dont les domaines de variation et leur désignation sont indiqués dans le tableau 1.

Facteur	désignation	Borne inférieure	Borne supérieure
Liant	$x_1$	0,1	0,3
Graphite	$x_2$	0,2	0,7
Médiateur	$x_3$	0,2	0,7

**Tableau V.1** : Facteurs étudiés et domaine d'étude

En plus de ces limites, le domaine expérimental subit les deux contraintes suivantes :

- La contrainte fondamentale des mélanges :  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ ;
- La contrainte relationnelle d'addition:  $0,7 \leq x_2 + x_3 \leq 0,9$ .

**2.3.1. Compatibilité des limites**

La vérification de la compatibilité des limites supérieures et inférieures se fait en appliquant les équations (II.48).

On peut faire cette comparaison à l'aide du tableau suivant :

	$L_i$	$U_i$	$\Delta = U_i - L_i$	$\sum U_i - 1$	$1 - \sum L_i$	Compatibilité
$x_1$	0,1	0,3	0,2	0,7	0,5	Oui
$x_2$	0,2	0,7	0,5	0,7	0,5	Oui
$x_3$	0,2	0,7	0,5	0,7	0,5	Oui

**Tableau V.2 :** Vérification de la compatibilité des limites

On peut conclure que tous les limites sont compatibles entre elles, et le domaine d'étude défini par ces limites est cohérent. À titre de vérification, on peut tracer les limites hautes et basses de cet exemple (figure V.4) et constater ainsi la validité de la conclusion obtenue par l'application des relations (II.48).

**2.3.2. Nombre des sommets et d'arêtes du domaine**

L'introduction des contraintes hautes et basses conduit à la modification de la forme du domaine expérimental, qui passe d'un triangle équilatéral à un trapèze. Ainsi, notre plan comporte une série de 9 essais : dont 4 essais au sommet du domaine d'étude, 4 au milieu des arêtes du trapèze et 1 essai au centre. Ces 9 points sont calculés comme suit :

- Calcul du nombre des sommets du domaine expérimental

Le nombre de sommets du domaine d'étude d'un mélange ayant k constituants est donné par la formule (1) :

$$N_{\text{sommets}} = k + \sum_{r=1}^{r=k} [(k - 2r)\Gamma_r - (r - 1)A_r] \tag{1}$$

avec,

k : Nombre de constituants ;

r : Nombre entiers variant de 0 à k.

- Pour r=1 :

Les étendues ont les valeurs suivantes :

$$\Delta_1 = 0,2$$

$$\Delta_2 = 0,5$$

$$\Delta_3 = 0,5$$

Un des étendus est strictement inférieures à 0,5 (la plus petite des expressions  $\sum U_i - 1$  ou  $1 - \sum L_i$ ), donc  $\Gamma_1 = 1$ . Et deux étendus sont égales à 0,5, donc  $\Lambda_1 = 2$ .

- Pour r=2

Les sommes des étendus prises deux à deux sont les suivants :

$$\Delta_1 + \Delta_2 = 0,7$$

$$\Delta_2 + \Delta_3 = 1$$

$$\Delta_1 + \Delta_3 = 0,7$$

Les sommes des étendus prises deux à deux sont toutes supérieures à 0,5, donc  $\Gamma_2 = 0$  et  $\Lambda_2 = 0$ .

- Pour r=3

La sommes des étendus prises trois est :  $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = 1,2$

Et, elle est supérieure à 0,5. Donc,  $\Gamma_3 = 0$  et  $\Lambda_3 = 0$ .

Pour obtenir le nombre de sommets de polygone à 3 constituants, on reporte ces résultats dans la formule générale (1) :

$$N_{sommets} = 3 + [(3 - 2)\Gamma_1 - 0 \times \Lambda_1] + [(3 - 4)\Gamma_2 - 1 \times \Lambda_2] + [(3 - 6)\Gamma_3 - 2 \times \Lambda_3]$$

$$N_{sommets} = 3 + 1 \times 1 = 4$$

On retrouve bien ces quatre sommets dans la figure (1). Si l'on place un point expérimental à chacun des sommets, on obtient un plan aux sommets extrêmes pour le modèle du premier degré.

- Calcul du nombre d'arêtes du domaine expérimental

Le nombre d'arêtes du domaine d'étude d'un mélange ayant k constituants est donné par la formule (2) :

$$N_{arêtes} = C_k^{k-2} + \sum_{r=1}^{r=k-2} \Gamma_r C_{k-r}^{k-r-2} - \sum_{r=2}^{r=k} [\Gamma_r + \Lambda_r] C_r^{r-2} \tag{2}$$

Nous connaissons déjà les valeurs  $\Gamma_r$  et de  $\Lambda_r$ . Calculant les combinaisons :

$$C_k^{k-2} = C_3^1 = \frac{3!}{2! 1!} = 3$$

$$C_{k-r}^{k-r-2} = C_{3-1}^0 = \frac{2!}{2! 0!} = 1$$

$$N_{arêtes} = 3 + 1 \times 1 = 4$$

Pour établir le modèle de second degré, il faut ajouter quatre points expérimentaux localisés au milieu des arêtes de polygone (figure V.1).

- Et un point au centre du domaine expérimental.

La figure V.4 regroupe tous les points expérimentaux (sommets, milieux des arêtes et centre de gravité) utilisés.

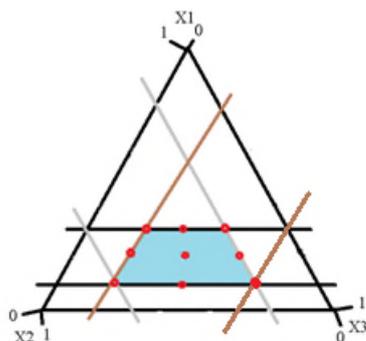


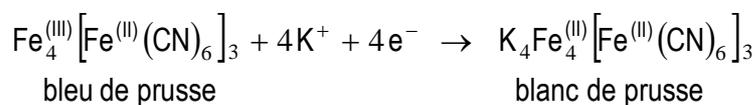
Figure V.4 : Représentation du plan de mélange

### 3. Résultats expérimentaux

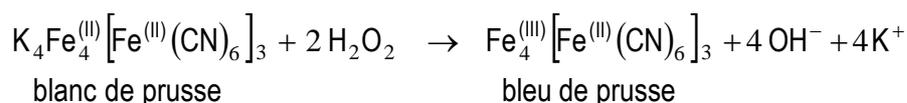
#### 3.1. Voltammétrie cyclique

Le voltammogramme de la figure V.5, réalisée en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, montre l'existence de deux pics correspondant à la réaction électrochimique du niveau maximal du spin de Fe<sup>+3</sup>/Fe<sup>+2</sup>, du complexe de bleu de Prusse, selon le figure V.5 .

On remarque un pic cathodique **E<sub>pc</sub>** est apparu vers 130,5 mV, de densité de courant **i<sub>pc</sub>** égale à -28.68 μA/cm<sup>2</sup>. Ce pic correspond à la réaction de réduction de bleu de Prusse, selon la réaction suivante :



Et un pic anodique pour **E<sub>pa</sub>** = 241,5 mV/ECS et **i<sub>pa</sub>** = 32,6594 μA/cm<sup>2</sup>. Correspond à l'oxydation de bleu de Prusse suivant la réaction :



Afin de pouvoir déceler l'effet catalytique du bleu de Prusse sur la réduction du peroxyde d'hydrogène, nous avons présenté sur la figure V.5 l'évolution de l'amplitude du

courant du capteur en fonction du potentiel (voltammogramme) en absence et en présence de 5 mM de  $H_2O_2$ .

L'ajout de 5 mM de  $H_2O_2$  entraîne une augmentation remarquable du pic de réduction et une diminution du pic d'oxydation ce qui montre que la forme réduite du bleu de Prusse joue le rôle d'un médiateur électrochimique qui catalyse la réaction de réduction de  $H_2O_2$ .

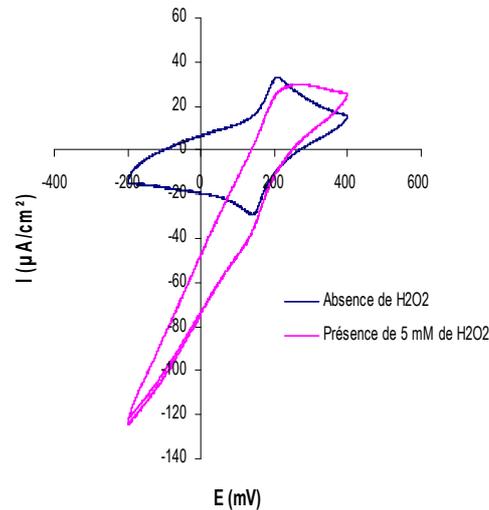


Figure V.5 : Voltammogrammes de la CPE en absence et en présence

La figure V.6 montre l'effet de la composition de l'électrode à pâte de carbone sur la réponse ampérométrique du capteur, comme le montre les voltampérogrammes suivants. Pour une composition faible en quantité de liant le système est réversible (figure a), alors que quand on augmente la quantité du liant, le système perd sa réversibilité (figure b). En effet, le  $\Delta E_p$  devient important et les courants de pic deviennent faibles.

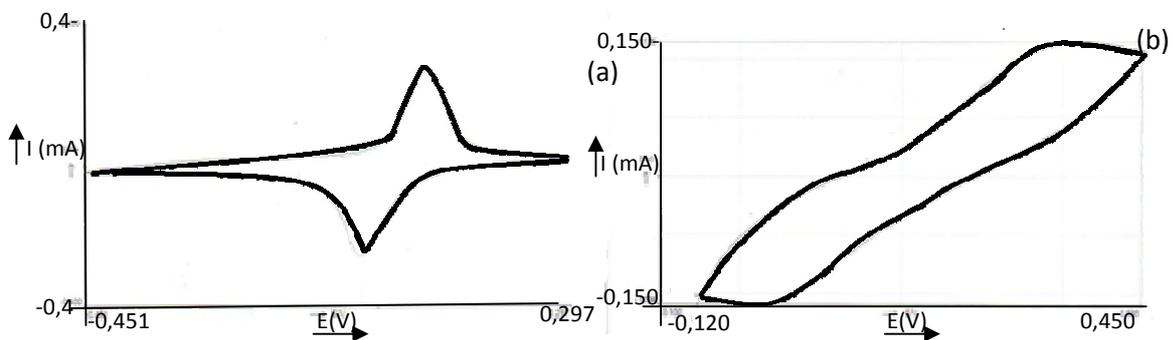


Figure V.6 : Voltampérométrie cyclique de la CPE dont la composition est :

(a) :  $HP = 0,1$  ;  $Gr = 0,7$  et  $GrBP = 0,2$

(b) :  $HP = 0,2$  ;  $Gr = 0,2$  et  $GrBP = 0,6$

3.2. Chronoampérométrie

La figure V.6 montre la réponse ampérométrique pour les ajouts successifs de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspondant à des concentrations allant de 5 à 100 μM. D'après l'ampérogramme on remarque que le temps de réponse est très rapide qui peut être estimé de 5s, la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) sont déterminées par les équations 1 et 2, respectivement, on amplifiant la zone encadré en bleu sur la figure V.6, et qui représenter dans la figure V.7 :

$$LD = 3 \times \frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \quad \text{et} \quad LQ = 10 \times \frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$$

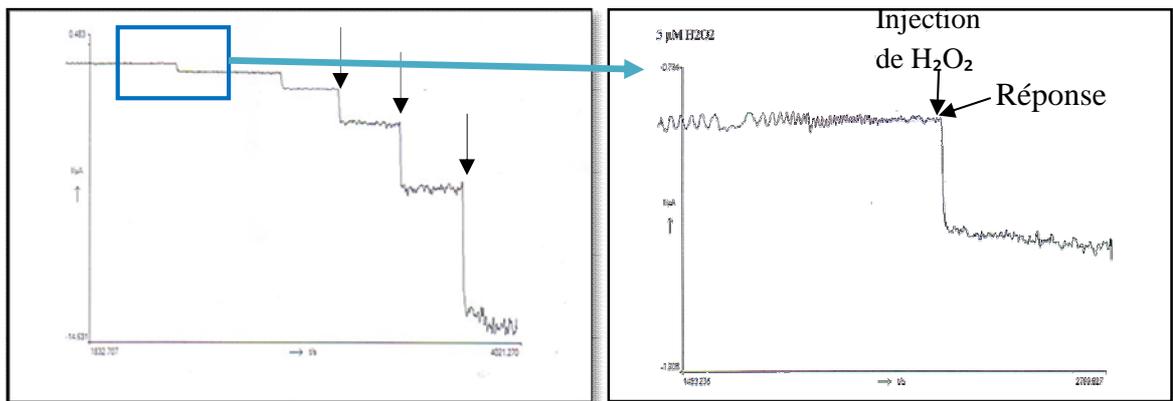


Figure V.7 : Ampérogramme d'une électrode dont la composition est :  $HP = 0,1$  ;  $G = 0,7$  et  $GBP = 0.2$

Cette courbe de  $i=f(t)$ , nous permet d'établir la courbe de calibration  $i=f([H_2O_2])$  donnée dans la figure V.8. Cette dernière permet d'estimer les caractéristiques du capteur, entre autre, sa sensibilité.

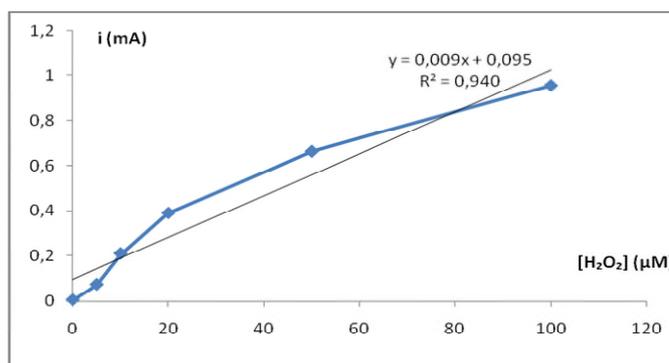


Figure V.8 : Courbe de calibration d'une électrode avec la composition suivante :  $x_1 = 0,1$  ;  $x_2 = 0,7$  et  $x_3 = 0.2$

#### 4. Plans de mélange

Cette étude est scindée en deux : dans la première partie, nous avons utilisés des résultats antérieurs dont les proportions sont décalées par rapport aux points calculées ci-dessus et dans la seconde, nous avons repris toutes les expériences en utilisant les proportions calculées exactement et modélisé les résultats obtenus.

#### Matrice d'expérience I

La matrice d'expérience étudiée est une matrice imposée par l'expérimentateur et une fois les proportions des constituants sont imposées, les expérimentateurs ont réalisé les mélanges obtenus, et ils ont obtenus les réponses résumées dans le tableau suivant :

La matrice d'expérience suivante regroupe les variables naturelles des paramètres opératoires ( $x_1$  : liant ;  $x_2$  : graphite ;  $x_3$  : médiateur) ainsi que les réponses enregistrées ( $y_1$  : différence de potentiel ;  $y_2$  : courant de base ;  $y_3$  : sensibilité)

N°essai	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
1	0,1	0,7	0,2	99,733	5,11	0,1483
2	0,3	0,5	0,2	124	1,33	0,1916
3	0,3	0,2	0,5	454,873	22,10	0,1509
4	0,1	0,2	0,7	527,493	70,05	0,2392
5	0,2	0,6	0,2	125,081	1,35	0,2305
6	0,1	0,5	0,4	168,078	3,39	0,323
7	0,3	0,35	0,35	213,029	7,33	0,1492
8	0,2	0,2	0,6	431,921	26,41	0,2062
9	0,2	0,4	0,4	400,651	16,17	0,3543

**Tableau V.3 :** Matrice d'expérience I imposée avec les réponses obtenues

#### 4.1. Modélisation des réponses étudiées

Les modèles de régression des 3 réponses sont établis par ajustement de régression polynomiale quadratique. Les équations du modèle de régression sont présentées comme suit :

$$\hat{y} = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots$$

L'analyse de la variance (ANOVA) de cette équation est générée par le logiciel Minitab 17, et les coefficients d'effet et de régression des termes individuels linéaires et quadratiques sont déterminés.

### 4.1.1. Modélisation de la différence de potentiel

#### a. Test de signification des coefficients

Les données de la réponse ( $\hat{y}_1 = \Delta E$ ) du tableau V.4 sont converties en une équation polynomiale avec trois variables indépendantes. En conséquence, le modèle polynomiale décrivant la corrélation entre la réponse et les variables est:

$$\hat{y}_1 = -2824x_1 - 134x_2 + 622x_3 + 4380x_1x_2 + 5128x_1x_3 - 539x_2x_3$$

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
x1	-2824	3867,9	*	*	847,87
x2	-134	404,1	*	*	38,61
x3	622	393,4	*	*	34,71
x1*x2	4380	6171,8	0,71	0,529	346,05
x1*x3	5128	6217,3	0,82	0,470	346,47
x2*x3	-539	1401,0	-0,38	0,726	44,66

$$R^2=90,22\% \quad ; \quad R^2_{adj}=73,91\%$$

**Tableau V.4 :** Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse  $\hat{y}_1$  dans le cas du modèle quadratique

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est significativement différent de zéro pour un degré de confiance de 90%. Autrement dit, un coefficient est significatif s'il a une P-value  $< 0,10$ , dans le cas contraire le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse (voir le tableau ci-dessus) et sera supprimé de l'équation de régression.

Les coefficients ayant des signes positifs contribuent à l'augmentation de la réponse et les coefficients à signes négatifs la réduisent.

La qualité du modèle prédit est évaluée par le coefficient de détermination. Ainsi,  $R^2=90,20\%$  indique que le modèle de régression est significatif à 90,20% du degré de confiance, c'est-à-dire, le modèle permet de retrouver 90,20% des réponses mesurées. La valeur de  $R^2_{aj}$  est faible et égale 73,91%.

#### b. Analyse de l'ANOVA

L'analyse des variances permet d'estimer si le modèle prédit est significatif et adéquat. Les résultats de l'analyse de l'ANOVA sont représentés dans le tableau suivant :

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	205013	205012,8	41002,6	5,53	0,095
Linear	2	198736	30193,6	15096,8	2,04	0,276
Quadratic	3	6277	6276,7	2092,2	0,28	0,837
x1*x2	1	157	3731,9	3731,9	0,50	0,529
x1*x3	1	5024	5041,6	5041,6	0,68	0,470
x2*x3	1	1096	1095,7	1095,7	0,15	0,726
Residual Error	3	22232	22232,3	7410,8		
Total	8	227245				

**Tableau V.5 :** Analyse de l'ANOVA pour la réponse  $y_1$  dans le cas du modèle quadratique

Le test de Fischer et de la P-value 0,837 (>0,10) indique que le modèle quadratique n'est pas significatif et ni adéquat. Ce qui implique que le modèle est à rejeter.

**4.1.2. Modélisation du courant de base**

**a. Test de signification des coefficients**

Les données de la réponse ( $y_2$ = courant de base) du tableau V.6 sont converties en une équation polynomiale avec trois variables indépendantes. En conséquence, le modèle polynomiale décrivant la corrélation entre la réponse et les variables est:

$$y_2 = 397x_1 + 101x_2 + 261x_3 - 1001x_1x_2 - 1374x_1x_3 - 697x_2x_3 + 2748x_1x_2x_3$$

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
x1	397	415,92	*	*	952,5
x2	101	72,79	*	*	121,7
x3	261	70,23	*	*	107,5
x1*x2	-1001	846,34	-1,18	0,358	632,2
x1*x3	-1374	843,54	-1,63	0,245	619,6
x2*x3	-697	348,10	-2,00	0,183	267,8
x1*x2*x3	2748	2174,48	1,26	0,334	379,3

$$R^2 = 96,03\% \qquad R^2_{adj} = 84,11\%$$

**Tableau V.6 :** Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse  $y_2$  dans le cas du modèle cubique

L'analyse de régression montre que aucun des coefficients n'est significatif car P-value > 0,05. Donc, le modèle est à rejeter.

On remarque que le modèle cubique a des valeurs de  $R^2$  et  $R^2_{adj}$  élevés, mais tenant en compte des résultats de la p-value ce modèle ne peut pas représenter les réponses mesurées.

**b. Analyse de l'ANOVA**

Les résultats de l'analyse de l'ANOVA sont représentés dans le tableau suivant :

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	6	3687,56	3687,56	614,594	8,06	0,115
Linear	2	2951,38	1112,98	556,488	7,30	0,121
Quadratic	3	614,34	540,76	180,255	2,36	0,311
x1*x2	1	199,30	106,75	106,753	1,40	0,358
x1*x3	1	86,38	202,43	202,432	2,65	0,245
x2*x3	1	328,65	305,51	305,510	4,01	0,183
Special Cubic	1	121,85	121,85	121,848	1,60	0,334
x1*x2*x3	1	121,85	121,85	121,848	1,60	0,334
Residual Error	2	152,56	152,56	76,281		
Total	8	3840,13				

**Tableau V.7 :** Analyse de l'ANOVA pour la réponse  $y_2$  dans le cas du modèle cubique

Nous remarquons également que la valeur de F calculé est faible pour le modèle cubique, tandis que P-value est élevé, ce qui signifie que la plupart des réponses mesurées ne peuvent pas être expliqué par ce modèle.

Donc, le modèle n'est ni significatif ni adéquat, donc il est à rejeté.

**4.1.3. Modélisation de la sensibilité**

**a. Test de signification des coefficients**

Les données de la réponse ( $y_3$ =sensibilité) du tableau V.8 sont converties en une équation polynomiale avec trois variables indépendantes. En conséquence, le modèle polynomiale décrivant la corrélation entre la réponse et les variables est:

$$\hat{y}_3 = -3,886x_1 - 0,511x_2 - 0,172x_3 + 7,157x_1x_2 + 5,420x_1x_3 + 2,312x_2x_3$$

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
x1	-3,886	1,8829	*	*	847,87
x2	-0,511	0,1967	*	*	38,61
x3	-0,172	0,1915	*	*	34,71
x1*x2	7,157	3,0045	2,38	0,097	346,05
x1*x3	5,420	3,0266	1,79	0,171	346,47
x2*x3	2,312	0,6820	3,39	0,043	44,66

$R^2=88,30\%$ ;

$R^2_{adj}=68,80\%$

**Tableau V.8 :** Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse  $y_3$  dans le cas du modèle quadratique

L'analyse de régression montre que les coefficients  $x_1 x_2$  et  $x_2 x_3$  sont significatifs car  $P\text{-value} < 0,05$ . Donc, le modèle est acceptable.

Le coefficient de détermination  $R^2=88,30\%$  indique que le modèle de régression est significatif à 88,30% du degré de confiance, c'est-à-dire, le modèle permet de retrouver 88,30% des réponses mesurées. La valeur de  $R^2_{aj}$  est faible et égale 68,80%.

**b. Analyse de l'ANOVA**

L'analyse des variances permet d'estimer si le modèle prédit est significatif et adéquat. Les résultats de l'analyse de l'ANOVA sont représentés dans le tableau suivant :

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	0,039762	0,039762	0,007952	4,53	0,122
Linear	2	0,008266	0,012126	0,006063	3,45	0,167
Quadratic	3	0,031495	0,031495	0,010498	5,98	0,088
x1*x2	1	0,005601	0,009967	0,009967	5,68	0,097
x1*x3	1	0,005712	0,005631	0,005631	3,21	0,171
x2*x3	1	0,020183	0,020183	0,020183	11,49	0,043
Residual Error	3	0,005269	0,005269	0,001756		
Total	8	0,045030				

**Tableau V.9 :** Analyse de l'ANOVA pour la réponse  $\hat{y}_3$  dans le cas du modèle quadratique

Le test de Fischer et de la P-value 0,088 ( $<0,10$ ) indique que le modèle quadratique est significatif et adéquat. Ce résultat doit être confirmé par l'analyse graphique des résultats.

**c. Analyse graphique des résultats**

Maintenant que le modèle est choisi, nous pouvons l'utiliser pour examiner les graphiques des valeurs résiduelles correspondantes.

La figure ci-dessus donne les diagrammes des résidus pour le modèle de régression quadratique retenu après l'analyse de la variance.

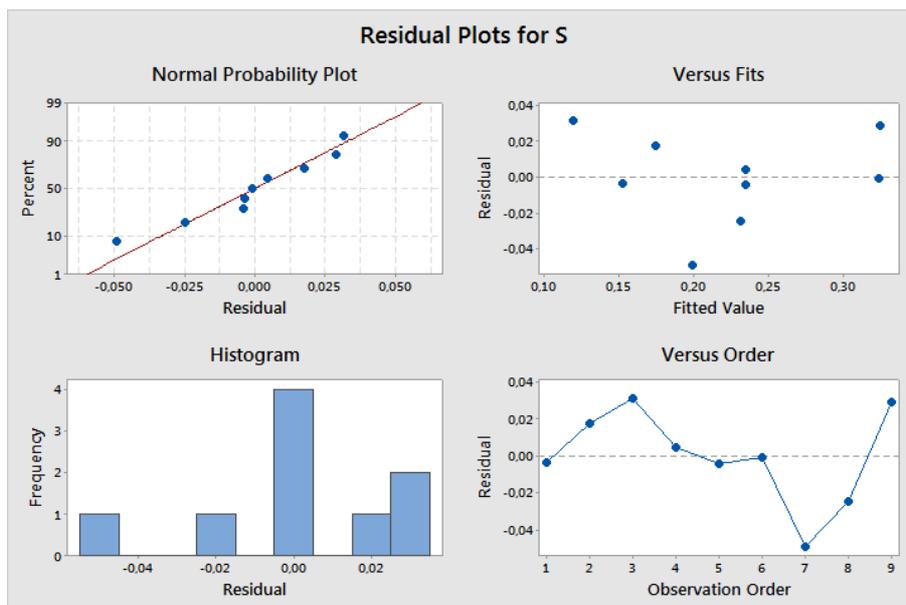


Figure V.9 : Graphiques des résidus pour la sensibilité

**Droite de Henry des valeurs résiduelles**

Elle est utilisée afin de vérifier si les valeurs résiduelles sont normalement distribuées. On remarque que la distribution des valeurs résiduelles forme une droite et les résidus sont normalement répartis de part et d’autre de la droite. Ce qui indique que les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs mesurées. Donc, le modèle de second degré a une bonne qualité descriptive.

**Histogramme des valeurs résiduelles**

Elle est utilisée afin de déterminer si les données sont symétriques ou si elles contiennent des valeurs aberrantes.

L’histogramme représenté dans cette figure ne ressemble pas à une allure de la courbe de Gauss, on remarque la présence des vides entre les colonnes, ce qui indique que les données sont asymétriques.

**Diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées**

Il est utilisé pour vérifier si les valeurs résiduelles ont une variance constante et permet aussi d’identifier une erreur non aléatoire.

Notre diagramme montre que tous les résidus sont répartis au hasard autour de zéro et deux points sont un peu éloignés des autres dans le sens des X, ce qu’explique la présence de deux valeurs influentes.

**Digramme des valeurs résiduelles en fonction de l'ordre des données**

Il est utilisé pour vérifier si les valeurs résiduelles ne sont pas corrélées les unes avec les autres.

Ce digramme montre que les résidus varient d'une manière aléatoire avec l'ordre des observations autour de la ligne centrale, ce qui permet de dire que les erreurs sont indépendants les unes des autres.

➤ **Conclusion sur l'interprétation des graphiques des valeurs résiduelles**

Puisque les valeurs des coefficients  $R^2$  et  $R^2_{adj}$  sont faibles, donc le modèle ne représente pas les valeurs mesurées ;

La courbe de gausse n'est pas asymétrique et la répartition des valeurs des résidus en fonctions des valeurs calculées suit une certaine tendance ce qui explique une erreur systématique.

Ce qui permet de conclure que le modèle fourni par l'ANOVA n'est pas adéquat.

**Conclusion sur la matrice I**

Les résultats fournis par cette étude ne sont pas satisfaisants, les modèles mathématiques élaborés ne permettent pas d'expliquer les réponses mesurées, ce qui nous a pousser à refaire les expériences dont les points expérimentaux et les réponses obtenues sont indiqués dans la matrice qui suit :

**Matrice d'expérience II**

N° d'essai	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
1	0,1	0,2	0,7	0,062855	0,0049781	0,027
2	0,3	0,2	0,5	0,076443	0,0097763	0,012
3	0,1	0,7	0,2	0,059836	0,0015292	0,006
4	0,3	0,5	0,2	0,089768	0,0092293	0,019
5	0,2	0,4	0,4	0,050059	0,0000818	0,008
6	0,15	0,3	0,55	0,126684	0,0076336	0,013
7	0,25	0,3	0,45	0,068186	0,0047501	0,010
8	0,15	0,55	0,3	0,063973	0,0030263	0,009
9	0,25	0,45	0,3	0,032424	0,0022498	0,004

**Tableau V.10** : Matrice d'expérience II imposée avec les réponses obtenues

4.2. Modélisation des réponses étudiées

4.2.1. Modélisation de la différence de potentiel

a. Test de signification des coefficients

Les données de la réponse ( $\hat{y}_1 = \Delta E$ ) du tableau V.11 sont converties en une équation polynomiale avec trois variables indépendantes. En conséquence, le modèle polynomiale décrivant la corrélation entre la réponse et les variables est:

$$\hat{y}_1 = -44,65x_1 - 0,93x_2 - 1,94x_3 + 84,12x_1x_2 + 80,40x_1x_3 + 0,01x_2x_3 - 86,24x_1x_2x_3 + 17,38x_1x_2(x_1 - x_2)$$

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
x1	-44,65	3,25375	*	*	3404660
x2	-0,93	0,08123	*	*	8617
x3	-1,94	0,08084	*	*	8535
x1*x2	84,12	5,69935	14,76	0,043	1653865
x1*x3	80,40	5,69564	14,12	0,045	1651714
x2*x3	0,01	0,43106	0,02	0,990	25607
x1*x2*x3	-86,24	4,13054	-20,88	0,030	89920
x1*x2*(-)	17,38	0,41096	42,28	0,015	611

**Tableau V.11 :** Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse  $\hat{y}_1$  dans le cas du modèle cubique avec interactions

Le coefficient  $x_2x_3$  a un P-value > 0,1 très, donc cette interaction peut être considéré comme négligeable, donc ils n’influent pas sur la réponse étudiée, donc le modèle corrigées pour cette équation est :

$$\hat{y}_1 = -44,65x_1 - 0,93x_2 - 1,94x_3 + 84,12x_1x_2 + 80,40x_1x_3 - 86,24x_1x_2x_3 + 17,38x_1x_2(x_1 - x_2)$$

b. Coefficient de détermination

D’après les résultats de l’analyse de régression, on a :

$$R^2 = 99,98\% ; \quad R_{adj}^2 = 99,82\%$$

On remarque que le modèle cubique a une valeur de  $R^2$  et  $R_{adj}^2$  très élevés, ce que veut dire que le modèle a une capacité prédictif des observations plus importante. Donc, le modèle représente bien les réponses mesurées.

c. Analyse de l'ANOVA

Les résultats de l'analyse de l'ANOVA sont représentés dans le tableau suivant :

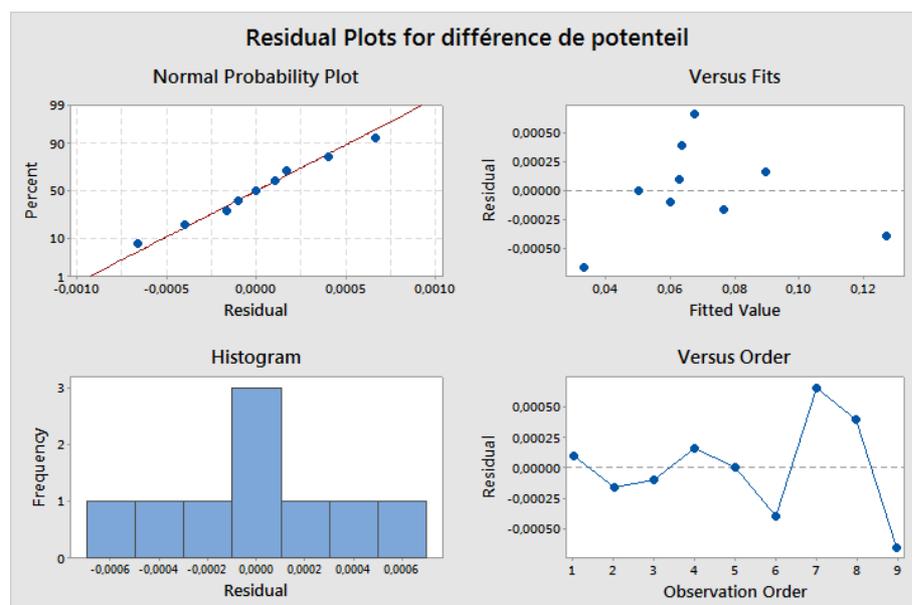
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	7	0,005648	0,005648	0,000807	632,84	0,031
Linear	2	0,000405	0,002134	0,001067	836,95	0,024
Quadratic	3	0,002605	0,005046	0,001682	1319,32	0,020
x1*x2	1	0,000005	0,000278	0,000278	217,83	0,043
x1*x3	1	0,000100	0,000254	0,000254	199,25	0,045
x2*x3	1	0,002500	0,000000	0,000000	0,00	0,990
Special Cubic	1	0,000358	0,000556	0,000556	435,91	0,030
x1*x2*x3	1	0,000358	0,000556	0,000556	435,91	0,030
Full Cubic	1	0,002279	0,002279	0,002279	1787,62	0,015
x1*x2*(-)	1	0,002279	0,002279	0,002279	1787,62	0,015
Residual Error	1	0,000001	0,000001	0,000001		
Total	8	0,005649				

**Tableau V.12 :** Analyse de l'ANOVA pour la réponse  $y_1$  dans le cas du modèle cubique avec interactions

Le test de Fischer et de la P-value 0,015 (<0,10) indique que le modèle cubique avec interactions est significatif et adéquat. Ce résultat doit être confirmé par l'analyse graphique des résultats.

d. Analyse graphique des résultats

La figure ci-dessus donne les diagrammes des résidus pour le modèle de régression cubique retenu après l'analyse de la variance.



**Figure V.10 :** Graphiques des résidus pour la différence de potentiel

- La droite de Henry a montré que la distribution des valeurs résiduelles forme une droite et les résidus sont normalement répartis sur les deux cotés de la ligne Ce qui indique que les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs mesurées. Donc, le modèle cubique a une bonne qualité descriptive.
- L’histogramme des résidus ressemble parfaitement à une allure de la courbe de gauss, ce qui indique que les données sont symétriques.
- Le diagramme montre que les résidus ne sont tous répartis d’une manière aléatoire autour de zéro et un point est un peu éloigné des autres dans le sens des X, ce qu’explique la présence de d’une valeur influente.
- Le diagramme montre que les résidus varient d’une manière aléatoire avec l’ordre des observations autour de la ligne centrale, ce qui permet de dire que les erreurs sont indépendants les unes des autres.

D’après l’analyse de la régression et de l’ANOVA obtenus avec le modèle cubique pour la réponse  $\hat{y}_1$ , on peut conclure que le modèle est significatif et peut représenter les réponses mesurées. Et l’examen des graphiques des valeurs résiduelles, nous ont permet de confirmer que le modèle choisi est adéquat, donc il peut être accepté.

**4.2.2. Modélisation du courant de base**

**a. Test de signification des coefficients**

Les données de la réponse ( $\hat{y}_2$ = courant de base) du tableau V.13 sont converties en une équation polynomiale avec trois variables indépendantes. En conséquence, le modèle polynomiale décrivant la corrélation entre la réponse et les variables est:

$$\hat{y}_2 = -7,40x_1 - 0,20x_2 - 0,24x_3 + 13,46x_1x_2 + 13,26x_1x_3 - 0,54x_2x_3 - 11,90x_1x_2x_3 + 0,87x_1x_2(x_1 - x_2)$$

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
x1	-7,40	0,197466	*	*	3404660
x2	-0,20	0,004930	*	*	8617
x3	-0,24	0,004906	*	*	8535
x1*x2	13,46	0,345886	38,91	0,016	1653865
x1*x3	13,26	0,345661	38,36	0,017	1651714
x2*x3	-0,54	0,026160	-20,76	0,031	25607
x1*x2*x3	-11,90	0,250677	-47,48	0,013	89920
x1*x2*(-)	0,87	0,024940	34,74	0,018	611

**Tableau V.13 :** Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse  $\hat{y}_2$  dans le cas du modèle cubique avec interactions

L'analyse de régression montre que tous les coefficients sont significatifs avec une  $p < 0,05$ .

**b. Coefficient de détermination**

D'après les résultats de l'analyse de régression, on a :

$$R^2 = 100\% ; \quad R_{adj}^2 = 99,96\%$$

On remarque que le modèle cubique a une valeur de  $R^2$  de 100% et  $R_{adj}^2$  très élevés, ce que vaut dire que le modèle choisi représente d'une manière très significatif les résultats expérimentaux.

**c. Analyse de l'ANOVA**

Les résultats de l'analyse de l'ANOVA sont représentés dans le tableau suivant :

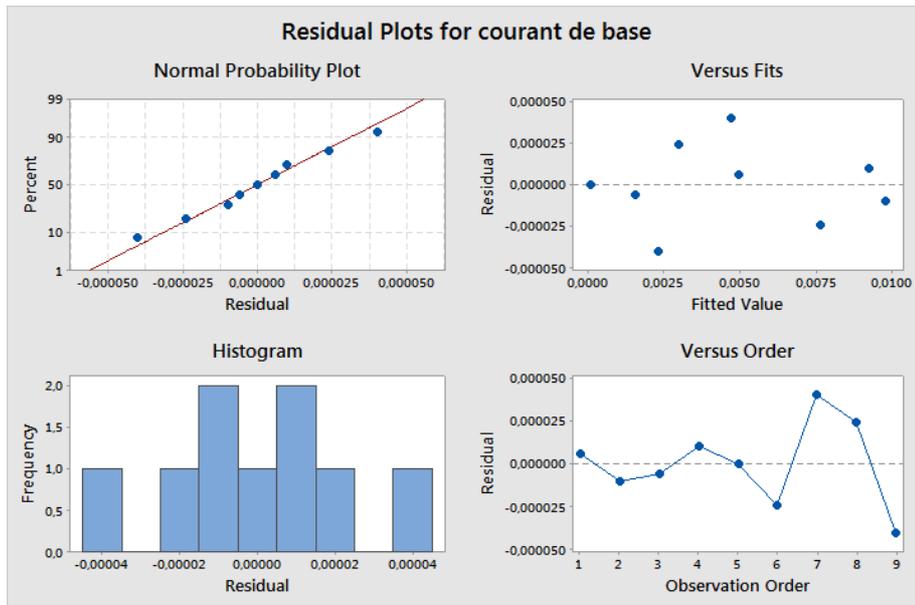
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	7	0,000095	0,000095	0,000014	2891,74	0,014
Linear	2	0,000036	0,000010	0,000005	1023,89	0,022
Quadratic	3	0,000044	0,000031	0,000010	2172,71	0,016
x1*x2	1	0,000000	0,000007	0,000007	1513,94	0,016
x1*x3	1	0,000024	0,000007	0,000007	1471,59	0,017
x2*x3	1	0,000020	0,000002	0,000002	431,15	0,031
Special Cubic	1	0,000009	0,000011	0,000011	2254,51	0,013
x1*x2*x3	1	0,000009	0,000011	0,000011	2254,51	0,013
Full Cubic	1	0,000006	0,000006	0,000006	1206,55	0,018
x1*x2*(-)	1	0,000006	0,000006	0,000006	1206,55	0,018
Residual Error	1	0,000000	0,000000	0,000000		
Total	8	0,000095				

**Tableau V.14 :** Analyse de l'ANOVA pour la réponse  $\mathcal{P}_2$  dans le cas du modèle cubique

Le test de Fischer et de la P-value 0,018 (<0,10) indique que le modèle cubique avec interaction est significatif et adéquat. Ce résultat doit être confirmé par l'analyse graphique des résultats.

**d. Analyse graphique des résultats**

La figure ci-dessus donne les diagrammes des résidus pour le modèle de régression de premier degré retenu après l'analyse de la variance.



**Figure V.11 :** Graphiques des résidus pour le courant de base

- D’après la droite d’Henry, on remarque que les valeurs résiduelles sont normalement distribuées sur la droite. Ce qui indique que le modèle cubique a une bonne qualité descriptive.
- D’après cette histogramme on peut voir la cloche de gauss, malgré la présence de vide, ce qui permet de déduire une symétrie des données.
- Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées montre que tous les résidus sont répartis au hasard autour de zéro, ce qu’indique que les valeurs sont bien aléatoires.
- Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction de l’ordre des observation montre que les résidus varient d’une manière aléatoire avec l’ordre des observations autour de la ligne centrale, ce qui permet de dire que les erreurs sont indépendants les unes des autres.

D’après l’analyse de la régression et de l’ANOVA obtenus avec le modèle cubique avec interactions pour la réponse  $y_2$ , on peut conclure que le modèle est significatif et peut représenter les réponses mesurées. Et l’examen des graphiques des valeurs résiduelles, nous ont permet de confirmer que le modèle choisi est adéquat, donc il peut être accepté.

## 4.2.3. Modélisation de la réponse de la sensibilité

## a. Test de signification des coefficients

Les données de la réponse ( $\hat{y}_3$  = sensibilité) du tableau V.15 sont converties en une équation polynomiale avec trois variables indépendantes. En conséquence, le modèle polynomiale décrivant la corrélation entre la réponse et les variables est:

$$\hat{y}_3 = 1,464x_1 - 0,006x_2 - 0,064x_3 - 2,138x_1x_2 - 2,428x_1x_3 + 0,35x_2x_3$$

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
x1	1,464	0,87661	*	*	35134,6
x2	-0,006	0,01863	*	*	64,4
x3	0,064	0,01863	*	*	64,4
x1*x2	-2,138	1,36233	-1,57	0,215	13434,8
x1*x3	-2,428	1,36233	-1,78	0,173	13434,8
x2*x3	0,350	0,33480	1,05	0,373	2196,3

**Tableau V.15 :** Évaluation statistique des coefficients de régression pour la réponse  $\hat{y}_3$  dans le cas du modèle quadratique

L'analyse de régression montre que les coefficients ne sont pas très significatifs car  $p > 0,05$ .

## b. Coefficient de détermination

D'après les résultats de l'analyse de régression, on a :

$$R^2 = 93,34\% ; \quad R_{adj}^2 = 82,24\%$$

On remarque que le modèle quadratique donne des valeurs très proches de 1, ce qui explique une forte relation linéaire entre les réponses expérimentales et celles calculées.

## c. Analyse de l'ANOVA

Les résultats de l'analyse de l'ANOVA sont représentés dans le tableau suivant :

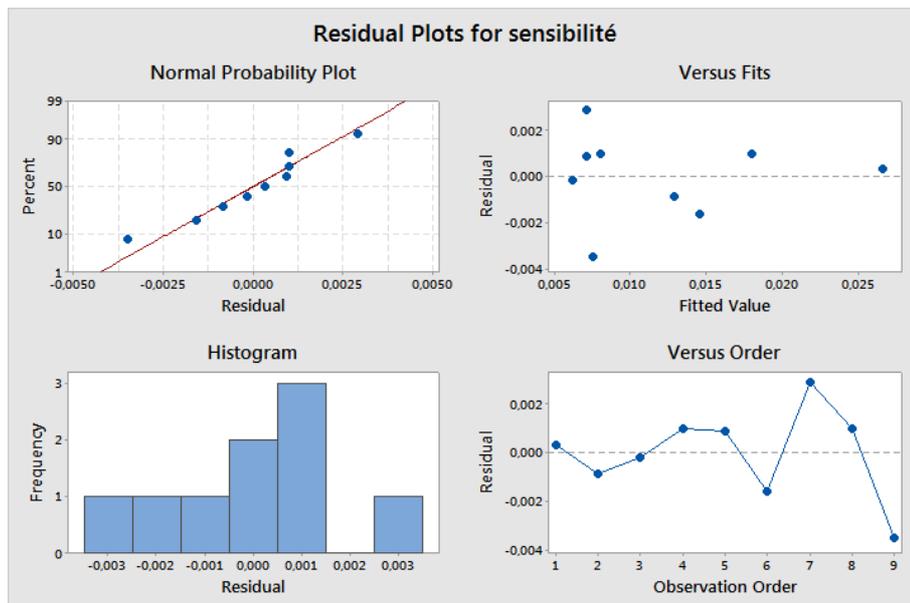
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	0,000377	0,000377	0,000075	8,41	0,055
Linear	2	0,000132	0,000245	0,000123	13,66	0,031
Quadratic	3	0,000245	0,000245	0,000082	9,11	0,051
x1*x2	1	0,000084	0,000022	0,000022	2,46	0,215
x1*x3	1	0,000152	0,000028	0,000028	3,18	0,173
x2*x3	1	0,000010	0,000010	0,000010	1,09	0,373
Residual Error	3	0,000027	0,000027	0,000009		
Total	8	0,000404				

**Tableau V.16 :** Analyse de l'ANOVA pour la réponse  $\hat{y}_3$  dans le cas du modèle quadratique

Le test de Fischer et de la P-value 0,051 ( $<0,10$ ) indique que le modèle quadratique est significatif et adéquat. Ce résultat doit être confirmé par l'analyse graphique des résultats.

#### d. Analyse graphique des résultats

La figure ci-dessus donne les diagrammes des résidus pour le modèle de régression de premier degré retenu après l'analyse de la variance.



**Figure V.12 :** Graphiques des résidus pour la sensibilité

- On remarque que les valeurs résiduelles sont normalement distribuées sur la droite de Henry. Ce qui indique que le modèle quadratique a une bonne qualité descriptive.
- L'histogramme obtenu n'est pas vraiment symétrique, ce qui permet de déduire une légère asymétrie dans les données.
- Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées montre que tous les résidus sont répartis au hasard autour de zéro, ce qu'indique que les valeurs sont bien aléatoires.
- Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction de l'ordre des données montre que les résidus varient d'une manière aléatoire avec l'ordre des observations autour de la ligne centrale, ce qui permet de dire que les erreurs sont indépendantes les unes des autres.

D'après l'analyse de la régression et de l'ANOVA obtenus avec le modèle quadratique pour la réponse  $\bar{y}_3$ , on peut conclure que le modèle est significatif et peut représenter les réponses mesurées. Et l'examen des graphiques des valeurs résiduelles, nous ont permis de confirmer que le modèle choisi est adéquat, donc il peut être accepté.

### Conclusion sur la matrice d'expérience II

Les mesures obtenues lors des essais réalisés nous ont permis la détermination des modèles prédictifs de variation de la différence de potentiel, courant de base et sensibilité d'une électrode à pâte de carbone constitué d'un liant isolant, du graphite conducteur et du graphite modifié avec le bleu de Prusse, qui sont résumé ci-dessus :

$$\hat{y}_1 = -44,65x_1 - 0,93x_2 - 1,94x_3 + 84,12x_1x_2 + 80,40x_1x_3 + 0,01x_2x_3 - 86,24x_1x_2x_3 + 17,38x_1x_2(x_1 - x_2)$$

$$\hat{y}_2 = -7,40x_1 - 0,20x_2 - 0,24 + 13,46x_1x_1 + 13,26x_1x_3 - 0,54x_2x_3 - 11,90x_1x_2x_3 + 0,87x_1x_2(x_1 - x_2)$$

$$\hat{y}_3 = 1,464x_1 - 0,006x_2 - 0,064x_3 - 2,138x_1x_2 - 2,428x_1x_3 + 0,35x_2x_3$$

Les modèles développés peuvent être employés pour sélectionner les mélanges les plus économiques, tout en évitant de réaliser un grand nombre d'essais pour un mélange optimal

## 5. Etude de l'influence des paramètres sur les réponses

### 5.1. Etude de l'influence de bleu de Prusse sur les réponses étudiées

Le bleu de Prusse est un médiateur chimique, il catalyse la réaction électrochimique et active le transfert de charge dans la solution, donc plus sa quantité augmente dans la pâte, plus le capteur sera rapide, sensible et donnera un faible courant de base. Toutefois, cette espèce chimique est un mauvais conducteur électrique, donc pour certaine concentration élevée, on risque d'obtenir des pâtes avec une conductivité très faible, ce qui rend l'apport électronique insuffisant et bloque la propagation de la transformation électrochimique, ce qui affecte les caractéristiques analytiques du capteur.

### 5.2. Etude de l'influence du liant sur les réponses étudiées

L'huile de paraffine est un liant, qui possède de bons propriétés mécaniques pour aggloméré les poudres utilisés en pâte consistante qui ne s'effrite pas et constitue une barrière qui limite toutes fuite des constituants de la matrice, mais pour des proportions élevés en risque d'avoir une pâte fluide. Et tenant compte des propriétés isolantes de cette huile, on conclu que plus sa concentration est élevée dans la pâte, plus le capteur devient non conducteur, ce qui rend le système lent, irréversible et diminue considérablement la sensibilité du capteur.

### 5.3. Etude de l'influence du graphite sur les réponses étudiées

Le graphite est un excellent conducteur, mais sans la présence de bleu de Prusse la réaction ne pourra pas avoir lieu, car ce dernier est médiateur qui catalyse le transfert de l'électron et assure ainsi la détection d'une réponse rapide. Mais une électrode sèche en graphite donne des courants résiduels très élevés, ce qui donne de mauvaises caractéristiques analytiques. C'est pour cela, l'ajout d'un liant liquide à la pâte est très important, car il va abaisser le courant résiduel mais bien sûr à des rapports suffisant pour ne pas perdre les caractéristiques conductrices du graphite [11].

Donc, l'électrode à pâte de carbone est un mélange du graphite conducteur, bleu de Prusse activateur de transfert électronique et l'huile de paraffine qui rend la pâte compacte. Et pour avoir une pâte d'une bonne tenue mécanique, consistante, ne s'effrite pas et avec une excellente conductivité et meilleurs caractéristiques analytiques, il faut choisir les proportions des constituants d'une manière à assurer la conduction par le graphite, l'activation du transfert électronique par le bleu de Prusse, mais sans trop mettre car il peut devenir isolant pour des rapports élevés et du même pour le liant qui est un isolant.

## 6. Optimisation des réponses étudiées

Les modèles prédits seront exploités pour la détermination de la composition optimale de la pâte de carbone, qui constitue la matrice de l'électrode.

### 6.1. Optimisation de la réponse de la différence de potentiel

A l'aide du logiciel Minitab 17, on a tracé le diagramme d'optimisation pour la différence de potentiel en prenant comme valeur cible  $\Delta E = 0,06$  entre 0,054 et 0,066 V.

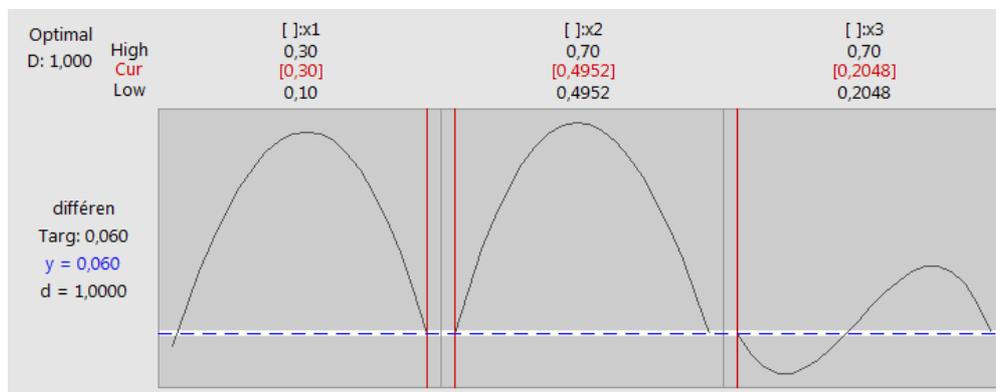


Figure V. 13 : Diagramme d'optimisation de la réponse  $y_1$

La composition correspondant à la meilleure différence de potentiel du capteur sont 30% de l'huile de paraffine, 49,52% du graphite et 20,48% du graphite modifié par le bleu de Prusse.

**6.2. Optimisation de la réponse du courant de base**

On procédant de la même manière pour la deuxième réponse et on traçant le diagramme d'optimisation des constituants pour la courant de base en prenant comme valeur cible  $i_b = 0,0005$  entre 0 et 0,001 mA.

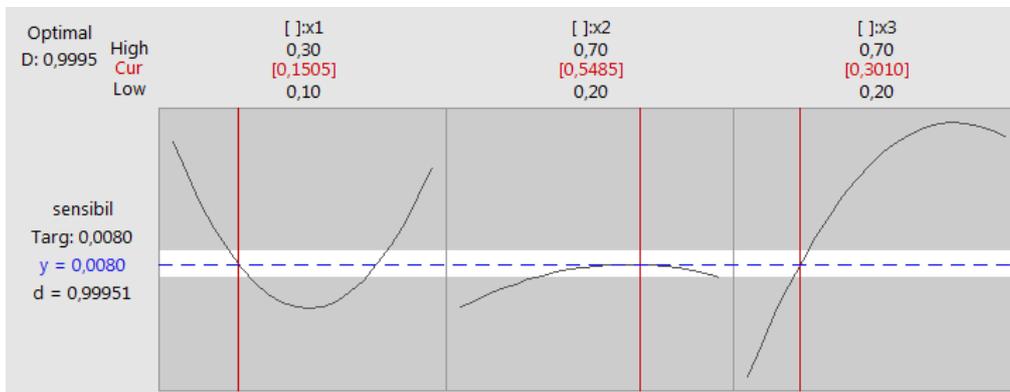


**Figure V. 14 :** Digramme d'optimisation de la réponse  $y_2$

D'après cette courbe, la composition qui donne le plus faible courant de base est obtenue pour 10% de l'huile de paraffine, 20,54% du graphite et 69,46% du graphite modifié avec le bleu de Prusse

**6.3. Optimisation de la réponse de la sensibilité**

La courbe donnant les variations de la réponse en fonction des constituants, pour une valeur cible de  $8 \mu A.cm/mM$  entre 0,006 et 0,01  $\mu A.cm/mM$  est donnée ci-dessous :

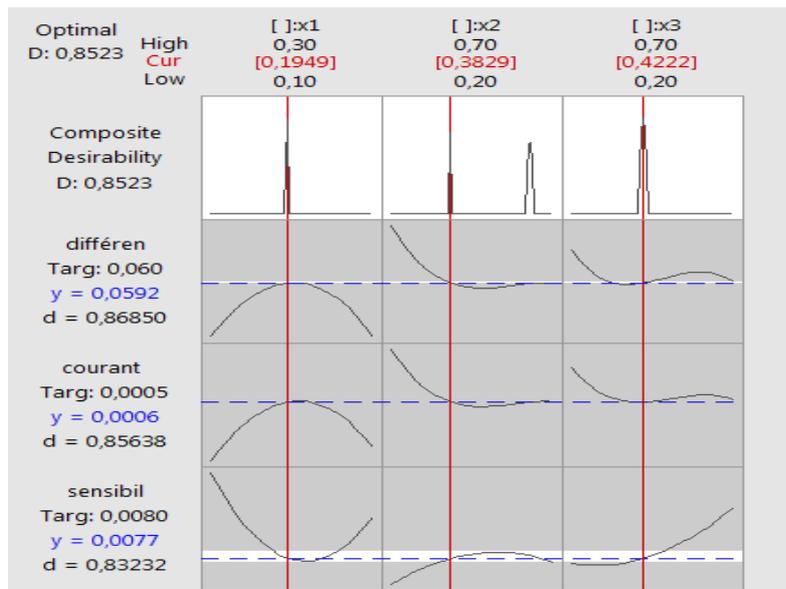


**Figure V. 15 :** Digramme d'optimisation de la réponse  $y_3$

D'après ce diagramme, les proportions des constituants qui donnent la meilleure sensibilité, c'est-à-dire la plus faible sont estimés de 15,05% de l'huile de paraffine, 54,85% du graphite et 30,10% du graphite modifié avec le bleu de Prusse.

**6.4. Optimisation globale**

Après avoir trouvé les mélanges optimaux pour chaque réponse. Maintenant, on va chercher la composition optimale des trois constituants qui permet d'avoir les réponses souhaitées. Le diagramme d'optimisation globale est donné dans la figure ci-dessus :



**Figure V. 16 :** Digramme d'optimisation globale

Ce diagramme d'optimisation combine à la fois les desirabilités individuelles pour les trois facteurs pour donnée une desirabilité globale qui est égale à 0,8523. Dans laquelle la composition optimale est de 19,49% de l'huile de paraffine, 38,29% du graphite et 42,22% du graphite modifié avec le bleu de Prusse.

## *Conclusion*

## Conclusion générale

Le présent travail est une première approche à la modélisation de la réponse des capteurs à électrodes modifiée, destiné au dosage du peroxyde d'hydrogène. L'objectif de ce travail est de prévoir la réponse ampérométrique des capteurs dans divers constitutions aussi proches que possible de la réalité et de choisir les plages optimales des variables qui assurent les meilleures caractéristiques analytiques de capteur comme la rapidité, la sensibilité et le courant de base.

En effet, on a élaboré des modèles à l'aide de la méthodologie des plans de mélanges pour deux matrices d'expériences différentes ; dans la première nous avons utilisé des résultats antérieurs dont les proportions sont décalées par rapport aux points d'expériences calculés et dans la seconde, nous avons utilisé les proportions calculées exactement. On a conclu que la première matrice fournis des résultats non satisfaisants et les modèles mathématiques élaborés ne permettent pas d'expliquer les réponses mesurées. Par contre, les résultats fournis par la deuxième matrice sont assez proches des résultats expérimentaux. Les tests statistiques ont permis de valider les modèles choisis et de confirmer leur adéquation. Les modèles développés ont été employés pour sélectionner les mélanges les plus économiques, tout en évitant de réaliser un grand nombre d'essais pour un mélange optimal.

On a conclu, dans cette étude, que la composition de l'électrode à pâte de carbone à un effet directe sur les caractéristiques analytiques du capteur, constitué par un mélange du graphite conducteur, bleu de Prusse activateur de transfert électronique et l'huile de paraffine. Afin d'avoir une pâte jouissant d'une bonne tenue mécanique, d'une excellente conductivité et consistante, il est impératif de choisir les proportions des constituants qui assurent une bonne conduction.

Les diagrammes d'optimisation ont permis d'optimiser la composition de la pâte à 19,49% de l'huile de paraffine, 38,29% du graphite et 42,22% du graphite modifié avec le bleu de Prusse. Les réponses correspondantes sont : une différence de potentiel de 0,06 V, un courant de base de 5  $\mu\text{A}$  et une sensibilité de 0,008  $\mu\text{A.cm/mM}$ .

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] N. J-Renault, C. Martelet, P. Clechet ; Capteurs chimiques et biochimiques, Techniques de L'ingénieur ; R 420 ; 1994 ; 360.
- [2] G. Asch et coll. ; Les capteurs en instrumentation industrielle ; Ed Dunod ; 7<sup>ième</sup> édition ; 2010 ; 45.
- [3] N. Ichinose, T. Kobayashi ; Guide pratique des capteurs ; Ed Masson ; 1990 ; 2.
- [4] R. Calvet; Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales; Ed France Agricole; 2005; 153.
- [5] G. Piller ; Capteurs de mesure et de détection ; Ed Presses Polytechniques Romandes ; 2<sup>ième</sup> édition ; 1985 ; 7.
- [6] M. Brissaud; Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration ; Ed Presses Polytechniques Romandes ; 2007 ; 51.
- [7] I. Hafaiedh, S. Helali, K. Cherif, A. Abdelghani, G. Tournier, Characterization of tin dioxide film for chemical vapors sensor, Materials Science and Engineering; C28 (2008); 584.
- [8] Y. Verchier, F. Lemaitre ; De l'oxydoréduction à l'électrochimie ; Ed Ellipses ; 2006 ; 216.
- [9] Skoog, West, Holler, Crouch; Chimie analytique, 2<sup>ième</sup> Edition; Ed de Boeck; 2012; 90.
- [10] J. Mendham ; Analyse chimique quantitative de Vogel ; Ed De Boeck Université; 2<sup>ième</sup> édition ; 2005 ; 493.
- [11] J. Goupy ; Introduction aux plans d'expériences ; Ed Dunod ; 3<sup>ème</sup> Edition ; 2006 ; 3.

- [12] J. Goupy ; Les plans d'expériences ; Modulad ; 35 (2006) ; 75.
- [13] J. Goupy ; Modélisation par les plans d'expériences ; Techniques de l'ingénieur ; 275 (2000) ; 1.
- [14] G. Sado, M. C. Sado; De l'expérimentation à l'assurance qualité; Ed AFNOR ; 2000 ; 173.
- [15] Y. Dodge, V. Rousson ; Analyse de régression appliquée ; Ed Dunod, 2<sup>ème</sup> Edition ; 2004 ; 89.
- [16] J. Goupy ; Les plans d'expériences : Les mélanges ; Ed Dunod ; 2000 ; 3.
- [17] D. Benoist, Y. Tourbier, S Germain-Tourbier; Plans d'expériences: construction et analyse; Ed Lavoisier, 1994.
- [18] J. J. DROESBEKE, J. FINE, G. SAPORTA, Plans d'expériences: Application à l'entreprise; Ed Technip; 1997; 281.
- [19] G. Allaire ; Analyse numérique et optimisation : Une introduction à la modélisation mathématique et à la simulation numérique ; Ed Ecole Polytechniques ; 2007 ; 281.
- [20] J. Bobby ; Application of desirability function for optimizing the performance characteristics of carbonitrided bushes; International Journal of Industrial Engineering Computations; 4 (2013); 305.
- [21] M. Giorgio, M. Trinei, E. Migliaccio, P.G. Pelicci; Hydrogen peroxide : a metabolic byproduct or a common mediator of ageing signals; Nature Review Molecular Cell Biology; 8 (2007); 722.
- [22] M. López-Lázaro; Dual role of hydrogen peroxide in cancer: possible relevance to cancer chemoprevention and therapy; Cancer Letter; 252 (2007); 1.

- [23] X. Zhang, L. Li, X. Peng, R. Chen, K. Huo, P. K. Chu; Non-enzymatic hydrogen peroxide photoelectrochemical sensor based on WO<sub>3</sub> decorated core-shell TiC/C nanofibers electrode. *Electrochemical Actuators*; 108 (2013); 491.
- [24] M. L. Kilpatrick, O. M. Reiff, F. O. Rice ; The preparation of hydrogen peroxide; *Journal of the American Chemical Society*; 48, 12; (1926); 3019.
- [25] F. A. Lowerheim and M. K. Moran, *Industrial Chemicals*, Faith, Keys and Clark's, 4<sup>ème</sup> edition, John Wiley and Sons; 1975; 487.
- [26] F. A. Cotton, G. Wilkinsn, C. A. Murillo, M. Bochmann; *Advanced inorganique chemistry*, 6<sup>ème</sup> edition; John Wily Inc; 1999; 456.
- [27] M. KAZMIERCZAK, P. VICOT; Note relative au peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse; *Direction des Risques Accidentels* ; 2014 ; 10.
- [28] W.B. Nowall, W.G. Kuhr; Detection of hydrogen peroxide and other molecules of biological importance at an electrocatalytic surface on a carbon fiber microelectrode; *Electroanalysis*; 9 (1997); 102.
- [29] Y. Wang, J. Huang, C. Zhang, J. Wei, X. Zhou; determination of hydrogen peroxide in rain-water by using a polyaniline film and platinum particles co-modified carbon fiber microelectrode; *Electroanalysis*; 10 (1998); 776.
- [30] A. Schwake, B. Ross, K. Cammann, Chrono amperometric determination hydrogen peroxide in swimmen poule water using an ultra-micro electrode array; *Sens. Actuators B* B46, 3 (1998); 242.
- [31] W. C. Shumb, C. N. Satterfiel, R. L. Wentworth; *Hydrogen peroxide*; Reinhold; New York; 1955.
- [32] E.C. Hurdis, R. J. Hendrik; Accuracy of determination of hydrogen peroxide by cerate oxidimetry; *Analytical Chemistry*; 26 (1954); 320.

- [33] C. Matsubara, N. Kawamoto, K. Takamura; Oxo[5, 10, 15, 20-tetra(4-pyridyl)porphyrinato] titanium(IV): an ultra-high sensitivity spectrophotometric reagent for hydrogen peroxide; *Analyst*; 117 (1992); 1781.
- [34] M. Aizawa, Y. Ikariyama, H. Kun; Photovoltaic determination of hydrogen peroxide with a biophotodiode; *Analytical Letters*; 17 (1984); 555.
- [35] G. Li, Y. Wang, X. Hui; A hydrogen peroxide sensor prepared by electropolymerization of pyrrole based on screen-printed carbon paste electrodes; *Sensors*; 7, 3 (2007); 239.
- [36] L. C. Clark, C. Lyons; Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery; *Annals of the New York Academy of Sciences*; 102 (1962); 29.
- [37] S. J. Updick, G. P. Hicks; The enzyme electrode; *Nature*; 214 (1967); 986.
- [38] L.C. Clark, Membrane polarographic electrode system and method with electrochemical compensation; US Patent; 353 4955; 1970.
- [39] R. N. Adams ; Carbon paste electrodes ; *Analytical Chemistry* ; 30 (1958); 1576.
- [40] R. N. Adams, C. Olson; Carbon paste electrodes: Application to anodic voltammetry; *Analytical Chemistry*; 22 (1960); 582.
- [41] R. N. Adams, C. Olson; Carbon paste electrodes: Application to cathodic reductions and anodic stripping voltammetry; *Analytical Chemistry*; 29 (1963); 358.
- [42] I. Švancara, K. Vytrás, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang; Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis ; *Electroanalysis*; 21 (2009); 2.
- [43] G. Farsang; voltammetric properties and analytical uses of carbon paste electrodes prepared with silicone oil; *Acta Chimica Hungarica*; 4 (1965); 163.

- [44] J. M. Kauffmann a , A. Laudet a & G. J. Patriarche ; L'electrode a Pate de Carbone Modifiee Son Utilisation en Voltammetrie par Redissolution Anodique a Impulsions Differentielles en Presence d'Un Film de Mercure ; Analytical Letters ; 15, A9 (1982); 763.
- [45] M. E. Rice, G. Zbigniew, N. A. Ralph; Effects of paste composition and surface states on electro-transfer rates; Electroanalytical Chemistry; 143 (1983); 89.
- [46] H. Beitollahi, S.G. Ivari, M. Torkezadeh-Mahani, Voltammetric determination of 6-thioguanine and folic acid using a carbon paste electrode modified with ZnO-CuO nanoplates and modifier; Materials Science and Engineering ; C 69 (2016) 128.
- [47] H. Beitollahi, H. Karimi-Maleh, H. Khabazzadeh, Nanomolar and selective determination of epinephrine in the presence of norepinephrine using carbon paste electrode modified with carbon nanotubes and novel 2-(4-oxo-3-phenyl-3,4-dihydroquinazolinyl)-N'-phenyl-hydrazinecarbothioamide, Analytical Chemistry ; 80 (2008) 9848.
- [48] H. Beitollahi, S. Tajik, S. Jahani, Electrocatalytic determination of hydrazine and phenol using a carbon paste electrode modified with ionic liquids and magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/MWCNT nanocomposite, Electroanalysis 28 (2016) 1093.
- [49] Švancara I., Vytras K. Voltammetry with carbon paste electrodes containing membrane plasticizers used for PVC-based ion-selective electrodes. Analytica Chimica Acta; 273 (1993); 195.
- [50] I. Svancara, K. Vytras; Preparation and Properties of Carbon Paste Electrodes; Chemické Listy; 88 (1994); 138.
- [51] I. Švancara, K. Schachal ; Testing of unmodified carbon paste electrodes ; Analytical Chemistry; 93 (1999); 490.

- [52] I. Švancara, K. Vytřas, F. Renger, M. R. Smyth M, Sb. Ved. Pr., Vys. Sk.; Application of carbon paste electrodes in electroanalysis; Chemicko-technologikà, Pardubice 56 (1992/93); 21.
- [53] R. L. McCreery; Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry; Chemical reviews; 108, 7 (2008); 2648.
- [54] I. Švancara, M. Matoušek, E. Sikora, K. Schachl, K. Kalcher, K.J. Vytřas; Carbon paste electrodes plated with a gold film for the voltammetric determination of mercury(II); Electroanalysis 9; (1997); 827.
- [55] Kuwana, W. G. French; Electrooxidation or reduction of organic compounds into aqueous solutions using carbon paste electrode; Analytical Chemistry ; 36 (1964); 241.
- [56] K. Schachl, H. Alemu, K. Kalcher, J. Ježková, I. Švancara, K. Vytřas; Amperometric determination of hydrogen peroxide with a manganese dioxide-modified carbon paste electrode using flow injection analysis; Analyst; 122 (1997); 985.
- [57] A. Amine , J. M. Kauffmann , G. G. Guilbault & S. Bacha ; Characterization of mixed enzyme-mediator-carbon paste electrodes ; Analytical Letters ; 26, 7 (1993); 1281.
- [58] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, L. Gorton; Amperometric biosensor for glutamate using prussian blue-based “artificial peroxidase” as a transducer for hydrogen peroxide; ; Analytical Chemistry; 72 (2000); 1720.
- [59] K. Itaya, I. Uchida, V.D. Neff; Electrochemistry of polynuclear transitionmetal cyanides: Prussian blue and its analogues; Accounts of Chemical Research; 19 (1986); 162.
- [60] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina; Prussian blue-based ‘artificial peroxidase’ as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors; Sensors and Actuators; B 57 (1999); 268.

- [61] F. Ricci, A. Amine, C. S. Tuta, A. A. Ciucu, F. Lucarelli, G. Palleschi, D. Moscone; Prussian Blue and enzyme bulk-modified screen-printed electrodes for hydrogen peroxide and glucose determination with improved storage and operational stability; *Analytica Chimica Acta*; 485 (2003); 111.
- [62] R. Garjonyte, A. Malinauskas ; Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes modified by some metal hexacyanoferrates; *Sensors and Actuators*; B 46 (1998); 236.

## Annexe 1 : Table de Fisher pour un degré de confiance de 90%

		Numerator Degrees of Freedom									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Denominator Degrees of Freedom	1	39.86	49.50	53.59	55.83	57.24	58.20	58.91	59.44	59.86	60.19
	2	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39
	3	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.23
	4	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.92
	5	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30
	6	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.94
	7	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70
	8	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54
	9	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.42
	10	3.29	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35	2.32
	11	3.23	2.86	2.66	2.54	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27	2.25
	12	3.18	2.81	2.61	2.48	2.39	2.33	2.28	2.24	2.21	2.19
	13	3.14	2.76	2.56	2.43	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16	2.14
	14	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.24	2.19	2.15	2.12	2.10
	15	3.07	2.70	2.49	2.36	2.27	2.21	2.16	2.12	2.09	2.06
	16	3.05	2.67	2.46	2.33	2.24	2.18	2.13	2.09	2.06	2.03
	17	3.03	2.64	2.44	2.31	2.22	2.15	2.10	2.06	2.03	2.00
	18	3.01	2.62	2.42	2.29	2.20	2.13	2.08	2.04	2.00	1.98
	19	2.99	2.61	2.40	2.27	2.18	2.11	2.06	2.02	1.98	1.96
	20	2.97	2.59	2.38	2.25	2.16	2.09	2.04	2.00	1.96	1.94
	21	2.96	2.57	2.36	2.23	2.14	2.08	2.02	1.98	1.95	1.92
	22	2.95	2.56	2.35	2.22	2.13	2.06	2.01	1.97	1.93	1.90
	23	2.94	2.55	2.34	2.21	2.11	2.05	1.99	1.95	1.92	1.89
	24	2.93	2.54	2.33	2.19	2.10	2.04	1.98	1.94	1.91	1.88
	25	2.92	2.53	2.32	2.18	2.09	2.02	1.97	1.93	1.89	1.87
	26	2.91	2.52	2.31	2.17	2.08	2.01	1.96	1.92	1.88	1.86
	27	2.90	2.51	2.30	2.17	2.07	2.00	1.95	1.91	1.87	1.85
	28	2.89	2.50	2.29	2.16	2.06	2.00	1.94	1.90	1.87	1.84
	29	2.89	2.50	2.28	2.15	2.06	1.99	1.93	1.89	1.86	1.83
	30	2.88	2.49	2.28	2.14	2.05	1.98	1.93	1.88	1.85	1.82
	$\infty$	2.71	2.30	2.08	1.94	1.85	1.77	1.72	1.67	1.63	1.60

## Annexe 2 : Table de Student

$\nu \backslash P$	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,999	0,9995
1	0,000	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,000	0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,33	31,60
3	0,000	0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,000	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,000	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,000	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,000	0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8	0,000	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,000	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,000	0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,000	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,000	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,000	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,000	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,000	0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,000	0,258	0,535	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17	0,000	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,000	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19	0,000	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,000	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,000	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,000	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505	3,792
23	0,000	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,000	0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,000	0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,000	0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,000	0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,000	0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,000	0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,000	0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40	0,000	0,255	0,529	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
60	0,000	0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,232	3,460
80	0,000	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
100	0,000	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,000	0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
$\infty$	0,000	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

## **Résumé**

Ce travail consiste à la mise en œuvre d'un capteur ampérométrique sélectif pour la détection du peroxyde d'hydrogène, constitué à base d'une pâte de carbone composée de graphite, de graphite modifié avec le bleu de Prusse et d'huile de paraffine. La recherche d'une composition optimale de la matrice d'électrode, qui assure les meilleures caractéristiques du capteur, est réalisée par la méthode des plans de mélange avec contraintes. Les modèles établis, pour la différence de potentiel, le courant de base et la sensibilité, sont vérifiés statistiquement et validés ou rejetés. L'étude d'optimisation débouche sur la composition optimale des proportions massiques des composants de la matrice d'électrode qui assurent les meilleures performances analytiques du capteur étudié.

**Mots clés :** modélisation, optimisation, plan de mélange, capteur à pâte de carbone, peroxyde d'hydrogène, bleu de Prusse.

## **Abstract**

This work consists in the implementation of a selective amperometric sensor for the detection of hydrogen peroxide, consisting of a carbon paste composed of graphite, graphite modified with Prussian blue and paraffin oil. The optimal composition of the electrode matrix, which ensures the best characteristics of the sensor, is achieved by the method of mixture designs with constraints. Established models for potential difference, base current and sensitivity are statistically verified and validated or rejected. The optimization study leads to the optimal composition of the mass proportions of the electrode matrix components that ensure the best analytical performance of the sensor studied.

**Key words:** Modeling, optimization, mixture designs, carbon paste sensor, hydrogen peroxide, Prussian blue.