

# Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>8</b>
<b>Chapitre 1 : Bibliographie .....</b>	<b>12</b>
<b>I. Contexte de l'étude .....</b>	<b>12</b>
<b>II. Principe de la mesure <i>in vivo</i> : intérêt d'un diagnostic rapide et non invasif. ....</b>	<b>14</b>
<b>III. Paramètres à l'origine de la détection. ....</b>	<b>17</b>
<b>IV. Les aciers inoxydables biocompatibles .....</b>	<b>22</b>
1) Les aciers inoxydables.....	22
2) Les différents aciers biocompatibles :.....	24
<b>V. Propriétés électrochimiques des aciers inoxydables et comportement à la corrosion. ....</b>	<b>28</b>
1) Présence d'un film passif : .....	28
2) Aciers inoxydables et corrosion :.....	30
<b>VI. Etat de l'art sur les membranes d'électrodialyse .....</b>	<b>36</b>
<b>VII. Conclusions .....</b>	<b>37</b>
<b>Chapitre 2 : Matériels et Méthodes .....</b>	<b>40</b>
<b>I. Matériaux et solutions.....</b>	<b>40</b>
1) Electrodes .....	40
2) Membranes.....	41
3) Solutions .....	43
<b>II. Montages spécifiques .....</b>	<b>45</b>
1) Montages classiques.....	45
2) Montage 5 : spécifique pour les solutions visqueuses :.....	48
<b>III. Techniques expérimentales .....</b>	<b>48</b>
1) Electrochimiques .....	48
2) Viscosimètre.....	51
3) Densimètre.....	52
<b>Chapitre 3. Comportement électrochimique d'aciers inoxydables biocompatibles en milieu physiologique.....</b>	<b>56</b>
<b>Partie 1 : Sensibilité aux ions chlorure de différents aciers inoxydables. ....</b>	<b>56</b>

I. Résultats et discussions : .....	57
II. Conclusions.....	63
<b>Partie 2 : Etude du comportement des aciers inoxydables par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). ....</b>	
<b>64</b>	
I. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique .....	64
II. Résultats et discussions. ....	65
1) Préambule.....	65
2) Exploitation des différents diagrammes de spectroscopie d'impédance. ....	67
3) Discussion. ....	73
Conclusions .....	78
<b>Chapitre 4 : Optimisation des mesures in vitro : corrélation avec les études cliniques .....</b>	
<b>80</b>	
I. Modification de la surface de l'électrode par voie chimique et électrochimique .....	81
II. Interposition de membranes d'électrodialyse .....	85
III. Différence de la viscosité de la solution.....	88
1) Etude sur électrode de nickel.....	88
2) Electrode en aciers inoxydables .....	100
IV. Conclusions.....	107
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	
<b>110</b>	
<b>Bibliographie .....</b>	
<b>114</b>	
<b>Annexes : .....</b>	
<b>122</b>	
Annexe 1 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique. ....	122
1) Principe.....	122
2) Utilisation des diagrammes.....	124
3) Linéarité : .....	127
4) Vérification de la stabilité de la mesure.....	127
<b>Table des illustrations .....</b>	
<b>130</b>	
<b>Table des tableaux.....</b>	
<b>136</b>	
<b>Glossaire .....</b>	
<b>138</b>	





# Introduction générale

---

Le constat actuel est que certaines maladies, telles que les maladies cardiovasculaires et le diabète [1], sont en forte augmentation dans le monde. D'autres maladies, comme la mucoviscidose, les neuropathies périphériques et la rétinopathie, ont un point commun avec les précédentes : le dysfonctionnement des glandes sudoripares. Il est important de pouvoir les détecter plus tôt pour éviter les complications, ou essayer de stopper l'avancement de ces maladies.

Dans le cas du diabète, qui est un désordre métabolique caractérisé par une hyperglycémie chronique, l'organisation mondiale de la santé (OMS) estime à plus de 347 millions de personnes atteintes dans le monde en 2014 [2]. Ce chiffre est largement sous-estimé puisqu'il ne tient pas compte du nombre de personnes non diagnostiquées et non traitées. Cette épidémie mondiale émergente de diabète est imputable aux augmentations rapides enregistrées dans la fréquence de surpoids, de l'obésité et de la sédentarité. Cette maladie pourrait devenir la 7<sup>ème</sup> cause de décès d'ici 2030.

C'est dans ce contexte que s'applique la technologie Sudoscan<sup>TM</sup> élaborée par la société Impeto Medical. Elle permet un dépistage rapide (< 2min), non invasif, fiable et précoce d'un dysfonctionnement des glandes sudoripares. Précédemment, plusieurs études ont été réalisées pour comprendre le fonctionnement de la technologie.

Ainsi, lors de la thèse de Hanna Ayoub [3], plusieurs études *in vitro* ont été effectuées sur le comportement électrochimique du nickel dans des solutions reproduisant la composition de la sueur. L'un des premiers objectifs était d'appréhender les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des tests cliniques et de définir les paramètres clefs pour la détection d'un dysfonctionnement métabolique. Il a été montré que l'allure des courbes intensité-potentiel (I-E) obtenue *in vitro* était très proche de celle obtenue *in vivo* par la société mais avec des densités de courants 50 à 60 fois plus grandes. Par ailleurs, lors des tests cliniques, les électrodes de nickel jouent alternativement le rôle d'anode et de cathode et ne subissent pas de traitement spécifique avant chaque mesure. Une analyse de l'évolution des propriétés du nickel a donc été nécessaire pour assurer le bon fonctionnement de l'appareil dans le temps. Pour cela, le vieillissement électrochimique du nickel a été étudié. Ce vieillissement a été

suivi par une analyse de surface par spectroscopies XPS (*X Ray Photoelectron Spectroscopy*) et SIMS (spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire). Par la suite, ces études ont permis de développer une analyse cinétique des différentes réactions électrochimiques ayant lieu à la surface des électrodes. Enfin, comme les électrodes de nickel sont susceptibles d'entraîner d'éventuelles réactions allergiques, des études préliminaires ont été réalisées sur de l'acier inoxydable 304L qui s'avère être un bon matériau de substitution.

Actuellement, les électrodes utilisées sont en acier inoxydable 304L, ce qui a permis la commercialisation de cette technologie, notamment aux Etats Unis. Cependant, des études complémentaires sont nécessaires tant au niveau du montage que des conditions d'analyse pour se rapprocher des résultats obtenus par la technologie. De plus, une étude systématique sur le comportement électrochimique de différents aciers inoxydables dans un milieu mimant les conditions de la sueur est indispensable pour analyser leur adéquation avec l'application médicale et sélectionner le matériau biocompatible optimal.

Le chapitre 1 est consacré au contexte de l'étude et au principe de la technologie biomédicale. Il résume les principaux résultats obtenus lors de la thèse précédent ce travail, mettant en évidence les paramètres clés dans la détection, mais aussi les pistes à explorer pour améliorer la détection. Nous avons ainsi répertorié de nouveaux aciers biocompatibles pouvant servir d'électrodes pour la technologie et décrivons leurs propriétés électrochimiques à partir de la littérature, dans des conditions similaires à celles de ce travail.

Le second chapitre est relatif aux conditions expérimentales, aux appareillages et aux techniques électrochimiques utilisées. Il détaille également les montages spécifiques mis en place au cours de la thèse.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude du comportement électrochimique à la corrosion des aciers biocompatibles présélectionnés sur la base de l'étude bibliographie (Chapitre 1) et ce, dans la sueur artificielle. Dans ce cadre, nous avons cherché quel acier était le plus sensible à la concentration en ions chlorure, tout en étant faiblement corrodé dans ces milieux. Une étude complémentaire a également été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le dernier chapitre présente l'optimisation des mesures *in vitro* pour les corréler aux études cliniques. Pour cela, plusieurs stratégies ont été mises en place. Dans un premier temps nous avons réalisé l'étude de la modification de la surface de l'électrode, puis ensuite l'étude de la

modification de la viscosité de la solution et du changement de configuration des électrodes. Ces expériences ont été réalisées sur nickel, servant de matériau d'électrode référence, puis sur les différents aciers inoxydables biocompatibles.

Enfin, les conclusions et perspectives de mon travail seront détaillées.

Rapport-Gratuit.com





# Chapitre 1 : Bibliographie

---

Dans cette partie, nous présentons le contexte de l'étude, le principe de fonctionnement du dispositif Sudoscan<sup>TM</sup> développé par la société Impéto Médical, qui est au cœur de ce travail, et, enfin, l'état de l'art du comportement électrochimique d'électrodes pouvant être utilisées pour ce type de mesures, notamment les différents aciers inoxydables.

## I. Contexte de l'étude

Comme expliqué dans l'introduction générale, la prévalence des neuropathies des petites fibres nerveuses est en augmentation dans les pays développés et en voie de développement en raison de la modification du mode de vie : 'mal bouffe', sédentarité. L'identification précoce de complications subcliniques et les traitements préventifs qui en résultent sont en mesure de réduire ou de retarder la progression de certaines maladies et les problèmes associées [4]. Les neuropathies des petites fibres sont un dysfonctionnement provoqué par des maladies telles que le diabète.

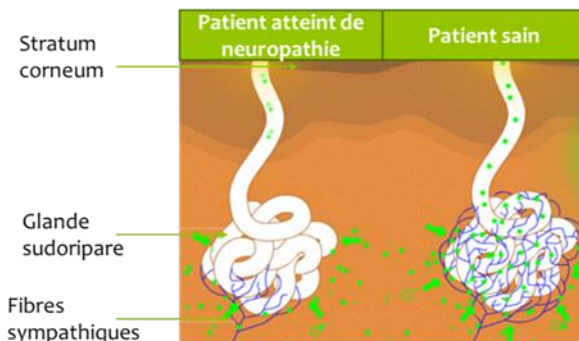
Il existe deux formes de diabète : le type 1 et le type 2. Le diabète de type 1 est une maladie auto-immune due à l'arrêt de production de l'insuline par le pancréas ; en l'absence de cette hormone qui permet la diffusion du sucre dans les cellules, le sucre s'accumule alors dans le sang. Ce diabète apparaît le plus souvent chez l'enfant, l'adolescent et le jeune adulte avant l'âge de 30 ans ou suite à un choc (accident, ...) et représente 10 % des cas de diabète. Contrairement au diabète de type 1, le diabète de type 2 apparaît en général à l'âge adulte. La maladie se manifeste, souvent après 40 ans. Elle se développe lentement et sans faire de bruit pendant des années. Dans ce cas le pancréas produit de l'insuline, mais celle-ci est mal assimilée par les cellules de l'organisme (insulino-résistant). Le type 2 représente 90% des diabètes dans le monde et 50 à 80% des décès chez les personnes diabétiques sont dus à une maladie cardio-vasculaire. Cette maladie, si elle n'est pas diagnostiquée tôt, est une des principales causes de cécité, d'amputation et d'insuffisance rénale, en particulier dans les pays sous-développés et en voie de développement.

Sa détection précoce est donc un enjeu majeur. Actuellement, la détection se fait de manière invasive par prise de sang, ce qui est contraignant pour le patient, puisqu'il doit avoir au

préalable respecté un jeûne de 8 heures, et que le résultat de l'analyse n'est pas immédiat (de l'ordre de 4 h à 24 h) et pas toujours adapté aux populations (en Asie, Afrique sub-saharienne par exemple). Il est donc indispensable de développer des dispositifs permettant un diagnostic rapide et non invasif de cette maladie, si possible à un stade précoce.

C'est dans ce cadre qu'intervient la technologie Sudoscan<sup>TM</sup> qui permet un diagnostic rapide, non invasif et précoce des neuropathies des petites fibres. Par extension, la détection précoce du diabète s'avère possible.

Les neuropathies des petites fibres nerveuses, atteintes des petites fibres périphériques fines et non myélinisées, sont un indicateur d'un dysfonctionnement [5]. Ceci peut se traduire par des douleurs de type picotement, engourdissement ou brûlure, mais se développe souvent sans signe ressenti par le patient. Au stade précoce de neuropathie, les petites fibres nerveuses sont progressivement réduites au niveau des glandes sudoripares eccrines (Figure 1), ce qui engendre une dégradation de la perméabilité de ces glandes aux ions chlorure et aux protons, éléments constitutifs de la sueur dont la composition est rappelée dans le Tableau 1 [6].



**Figure 1 : Schéma des glandes sudoripares chez un patient sain et un patient malade.**

**Tableau 1 : Gammes de concentrations des principaux composants de la sueur [7].**

$[\text{HCO}_3^-]$ - mmol.L <sup>-1</sup>	$[\text{Cl}^-]$ - mmol.L <sup>-1</sup>	$[\text{Na}^+]$ - mmol.L <sup>-1</sup>	[lactate] - mmol.L <sup>-1</sup>	[urée] - mmol.L <sup>-1</sup>
18-36	24-120	24-120	5-20	5-20

## II. Principe de la mesure *in vivo* : intérêt d'un diagnostic rapide et non invasif.

Un dépistage, rapide et non invasif des neuropathies périphériques à un stade précoce où l'atteinte est réversible permettrait de freiner la progression et d'empêcher la survenue de complications de ces maladies. La technologie brevetée Sudoscan<sup>TM</sup> [8] permet l'analyse des fonctions sudomotrices [3] par l'intermédiaire de la mesure de la conductance électrochimique de la peau (*Electrochemical skin conductance*, ESC). Celle-ci caractérise la fonction sudorale pilotée par des petites fibres nerveuses. Par rapport aux autres méthodes utilisées pour la détection des neuropathies, Sudoscan<sup>TM</sup> est non invasif (simple contact d'électrode sur la peau), rapide (temps de mesure < 2 min), quantitatif [9] et reproductible [10], [11]. Il existe d'autres techniques de dépistage plus ou moins courantes, coûteuses et efficaces :

- les signes cliniques (picotements, sensations d'engourdissement, sécheresse de la peau) ;
- l'électrophysiologie c'est-à-dire l'enregistrement électromyographique, enregistrement de courants qui permettent d'étudier, entre autre, le système nerveux périphérique. Cependant cette technique est réservée aux formes douteuses en cas de diagnostic différentiel et n'est en aucun cas un outil de dépistage à lui seul.
- le neurofilament de type SEMMES-WEINSTEN 10 g : explore la sensibilité superficielle et donc un seul type de fibre. Cet outil est peu coûteux et son analyse peu complexe, mais un examen normal ne veut pas dire que le patient ne présente pas de neuropathie ;
- la mesure du sens vibratoire (qualitatif), détermine la sensibilité ou non aux vibrations. Si la vibration n'est pas sentie alors la patient est atteint de neuropathies ;
- la neuroesthésiométrie (quantitatif) : ce test permet de quantifier le seuil de perception vibratoire par une valeur chiffrée (en microvolts) contrairement au test précédent, et de suivre les valeurs seuils;
- et la discrimination thermique (longue et complexe à mettre en place) : ici on mesure la sensibilité à la douleur [12].

Chacune de ses techniques a ses limites, et pour être valide il faut qu'elles soient réalisées en suivant un protocole rigoureux.

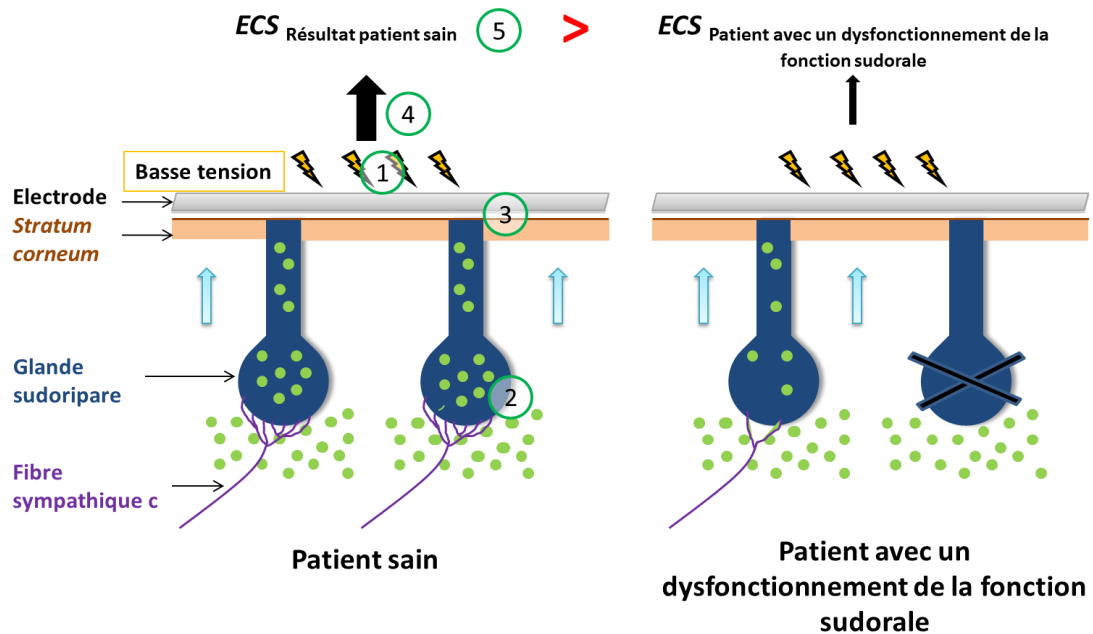
La mesure de Sudoscan<sup>TM</sup> est fondée sur la réponse électrochimique d'électrodes placées sur la peau constituant le dispositif capteur pour l'analyse des ions extraits à travers la peau. En

pratique, il s'agit donc de mesures de courant *via* l'imposition de tensions de faibles amplitudes entre quatre électrodes appliquées sur des régions du corps où la densité des glandes sudoripares est élevée, à savoir paumes des mains et plantes des pieds (Figure 2). Les électrodes jouent alternativement le rôle d'anode et de cathode et quatre combinaisons de 15 tensions différentes (entre 1 V et 0,4 V) sont imposées avant de mesurer la densité de courant résultante.



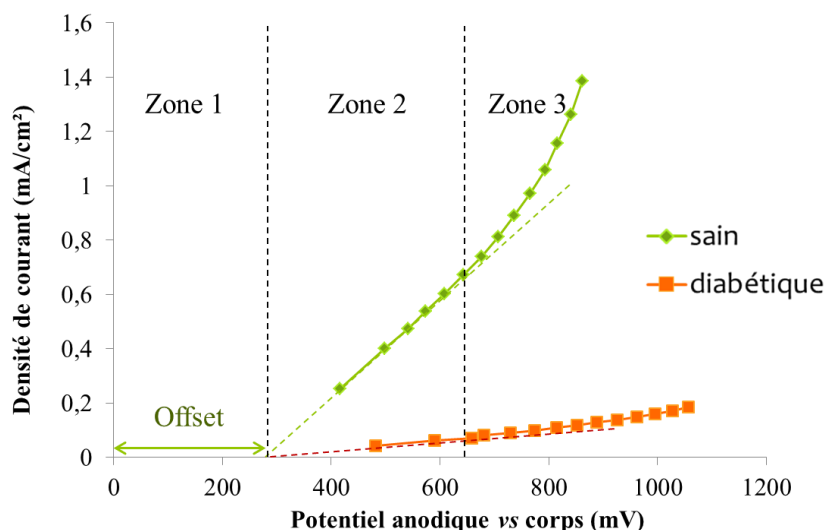
**Figure 2 : Photo du principe d'utilisation de l'appareil Sudoscan<sup>TM</sup> (électrodes 1-2 : paume des mains, électrode 3-4 : plante des pieds).**

Plus précisément, la mesure électrochimique est réalisée de la manière suivante : la première étape consiste en l'imposition d'un potentiel (E-V) (1) qui induit un flux d'ions chlorure à l'électrode (2). Une réaction électrochimique est alors mise en jeu entre les ions chlorure et la surface de l'électrode (3), ce qui implique la production d'une densité de courant ( $J\text{-mA/cm}^2$ ) (4). Ceci permet ensuite la détermination de ESC *via* un algorithme spécifique développé par Impeto Medical (5). Les étapes du principe de la mesure sont décrites sur la Figure 3.



**Figure 3 : Principe et fonctionnement des glandes sudoripares sous l'imposition de basses tensions chez un sujet sain et un sujet atteint de neuropathies périphériques. 1 : Imposition du potentiel ; 2 : Flux de  $Cl^-$  à l'électrode ; 3 : Les ions  $Cl^-$  réagissent avec la surface de l'électrode ; 4 : Génération d'un courant ; 5 : Calcul de la conductance (*Electrochemical skin conductances : ECS*) d'après les courants obtenus grâce à un algorithme.**

La réponse caractéristique obtenue à l'anode est représentée sur la Figure 4. Elle est composée de trois zones spécifiques : la zone 1 présente un décalage par rapport à l'origine des potentiels et est nommée '*offset*', la zone 2 est une partie linéaire de variation de la densité de courant en fonction du potentiel et la zone 3 correspond à une déviation à la linéarité par rapport à la droite précédente. Les résultats obtenus *in vivo* font clairement apparaître que les densités de courant obtenues pour un patient atteint sont 2 à 7 fois plus faibles que pour un patient sain et la pente de la partie linéaire est presque six fois plus faible que pour un patient non atteint.



**Figure 4 : Allure typique de réponse électrochimique obtenue lors d'une mesure expérimentale sur un patient par la technologie Sudoscan™.**

La mesure de la conductance de la peau, exprimée en micro-Siemens ( $\mu\text{S}$ ), permet de connaître l'état des petites fibres périphériques en traitant les données brutes avec un algorithme breveté [8]. De nombreuses études ont permis d'établir les niveaux de conductances pour définir l'absence de neuropathie, une neuropathie modérée et une atteinte sévère [9], [10], [13]. Ces résultats ont été confirmés par des analyses médicales et ne constituent pas à eux seuls un diagnostic mais doivent être associés à ce jour à des tests médicaux plus poussés pour déterminer les causes des neuropathies.

### III. Paramètres à l'origine de la détection.

Des études réalisées précédemment par H. Ayoub durant sa thèse [3] montrent que la technologie est sensible à la variation de la composition ionique de la sueur. Son travail a essentiellement porté sur la compréhension des mécanismes mis en jeu sur des électrodes en nickel. Celles-ci très sensibles à la variation de concentration des ions chlorure, ont pu être étudiés *in vitro* dans des solutions mimant la composition de la sueur.

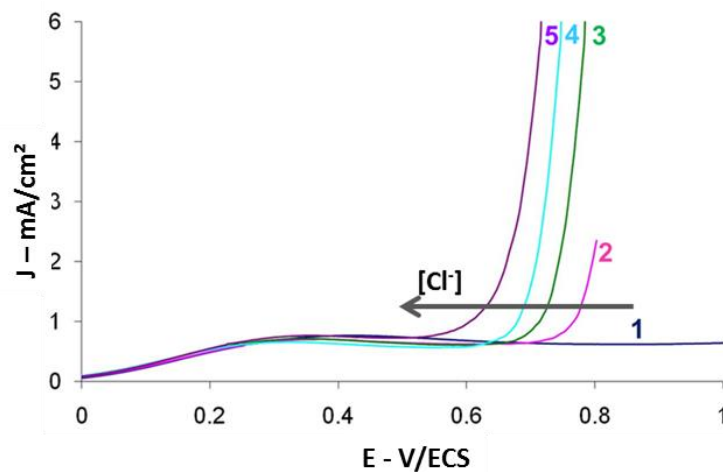
Des solutions synthétiques contenant les principaux composants (urée, lactate, NaCl) de la sueur dans des tampons carbonates ou phosphates (pH autour de 7) ont été étudiées [14]. Ces travaux ont conduits aux conclusions suivantes :

- Aux potentiels anodiques peu élevés (0,2 V/ECS), les réactions électrochimiques correspondent principalement à l'oxydation du nickel menant à la formation d'un film

passif, composé probablement par une couche interne de NiO et une couche externe de  $\text{Ni(OH)}_2$  ;

- A des potentiels plus élevés, les courants anodiques sont dus principalement à la destruction du film passif suite à l'attaque des ions chlorure ;
- Les processus cathodiques sont principalement reliés à la réduction du film passif.

Ces travaux montrent aussi que les courants anodiques liés à la rupture du film passif sont contrôlés par la variation de la concentration en ions chlorure (Figure 5) et moins significativement par le pH. Par ailleurs, la variation des quantités en urée et en lactate ne semble pas être notoire. Il a ainsi été démontré que le paramètre clef pour la prédiction des altérations des fonctions sudomotrices est la concentration en ions chlorure. Si dans un premier temps le pH était fixé par les solutions tampon phosphate (PBS) au voisinage du pH 7 de la sueur, il s'est avéré que ces ions s'adsorbaient à la surface de l'électrode de nickel, jusqu'à en limiter sa sensibilité. Dès lors, le tampon carbonate, tampon physiologique dans la sueur a été utilisé pour fixer le pH. Nous verrons par la suite comment fixer proprement le pH avec le couple  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ .

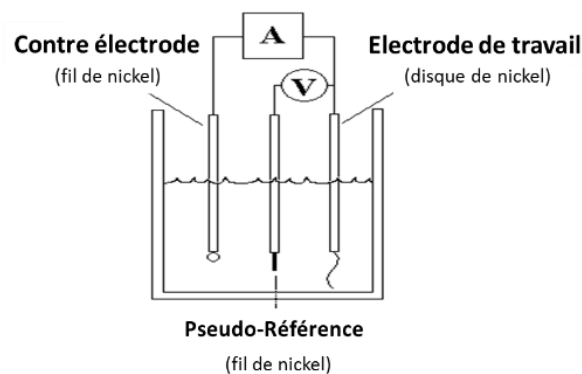


**Figure 5 : Voltampérogrammes linéaires sur électrode de nickel en milieu tampon carbonate (CBS :  $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=6.4$ ) contenant différentes concentrations en NaCl (1 :  $0 \text{ mmol.L}^{-1}$  ; 2 :  $36 \text{ mmol.L}^{-1}$  ; 3 :  $60 \text{ mmol.L}^{-1}$  ; 4 :  $90 \text{ mmol.L}^{-1}$  ; et 5 :  $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) [14].**

Un modèle théorique du comportement électrochimique de la peau a pu être présenté, impliquant les espèces les plus abondantes dans la sueur ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ ) [11]. Les courants électriques non-linéaires, obtenus durant les tests cliniques, sont assurés par le contact des

électrodes avec les pores dus aux conduits sudoripares traversant la peau, tandis que la couche cornée forme une excellente barrière qui empêche la diffusion des ions. Ces résultats confirment également la similarité entre les courants électriques non-linéaires obtenus durant les tests cliniques et ceux obtenus sur le nickel dans des solutions reproduisant la sueur.

Ayoub et *coll.* ont aussi mené une étude qui a permis de corréler les résultats *in vitro* avec ceux obtenus durant les tests cliniques afin de mieux comprendre l'origine des courants et leur évolution en fonction de la concentration des ions chlorure [15]. Pour ce faire, les mesures électrochimiques ont été menées à l'aide d'un montage particulier à 3 électrodes (Figure 6), même matériau d'électrode (pseudo-référence : fil de nickel, contre électrode : fil de nickel et électrode de travail : disque de nickel) afin d'être au plus proche des conditions *in vivo*.



**Figure 6 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée.**

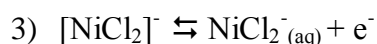
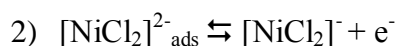
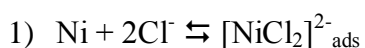
Cette étude a montré que l'allure des courbes obtenues est proche de celles relatives aux mesures cliniques et donc que les réactions électrochimiques sont à l'origine des courants obtenus durant les tests cliniques. Néanmoins, les valeurs de densité de courant présentent des différences significatives avec celles obtenues *in vivo*.

Par la suite, le vieillissement des électrodes de nickel a été étudié [16]. En effet, les mesures cliniques montraient une évolution du comportement du nickel et une perte de reproductibilité au cours des utilisations. Afin de comprendre ce phénomène et d'assurer la bonne performance des électrodes au cours de multiples réutilisations, des analyses de surface ont été réalisées, par spectroscopie de photoélectrons, *X Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), et spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS), sur des électrodes de nickel artificiellement vieilles par des voltampérométries cycliques répétitives avec différentes gammes de potentiels (dans des conditions de pH = 6,4 et en absence ou présence de



120 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl). Ceci a permis de montrer que dans des gammes restreintes de potentiels anodiques, un film passif solide composé d'une couche inerte de NiO et une couche externe de Ni(OH)<sub>2</sub>, se forme à la surface des électrodes. Son épaisseur (≈ 1 nm) augmente légèrement après vieillissement. Ce film rigide conduit à une diminution de la sensibilité électrochimique des électrodes aux différents composants de la sueur. De plus, en balayant dans des gammes de potentiel étendues vers la partie cathodique, les électrodes de Ni conservent, pendant un grand nombre de cycles successifs, un comportement anodique quasi-similaire. Ceci a permis de définir une procédure de rafraichissement des électrodes par rupture de la couche passive. Néanmoins, en augmentant le nombre de cycles, les résultats XPS ont montré une augmentation progressive de l'épaisseur du film passif (≈ 4 nm après 12 cycles), notamment de sa couche inerte NiO. Enfin, il est important de signaler que l'alternance de la polarité des électrodes est un paramètre clef pour assurer la sensibilité et reproductibilité de mesures pendant un grand nombre de tests cliniques.

Une analyse cinétique a montré l'influence de la variation de la concentration des ions chlorure, d'après les courbes de polarisation, notamment, par une évolution du potentiel de piqûration (E<sub>piq</sub>) [17], liée à la destruction de la couche d'oxyde menant à une dissolution localisée du nickel. Ceci a conduit à l'étude de la cinétique des différentes réactions électrochimiques se produisant à la surface des électrodes de nickel, notamment les réactions électrochimiques liées à la dissolution localisée du nickel dans des solutions tampon carbonate (CBS) à différents pH physiologiques et en présence de différentes concentrations de chlorure, en respectant la gamme de concentration d'ions chlorure trouvée dans la sueur. Cette étude a permis de proposer deux mécanismes distincts pour la dissolution localisée du nickel à différentes valeurs de pH. Il est à noter ici que les manipulations ont été effectuées sur nickel dans des conditions éloignées des conditions pour une étude de corrosion, la vitesse de balayage étant élevée (100 mV/s).

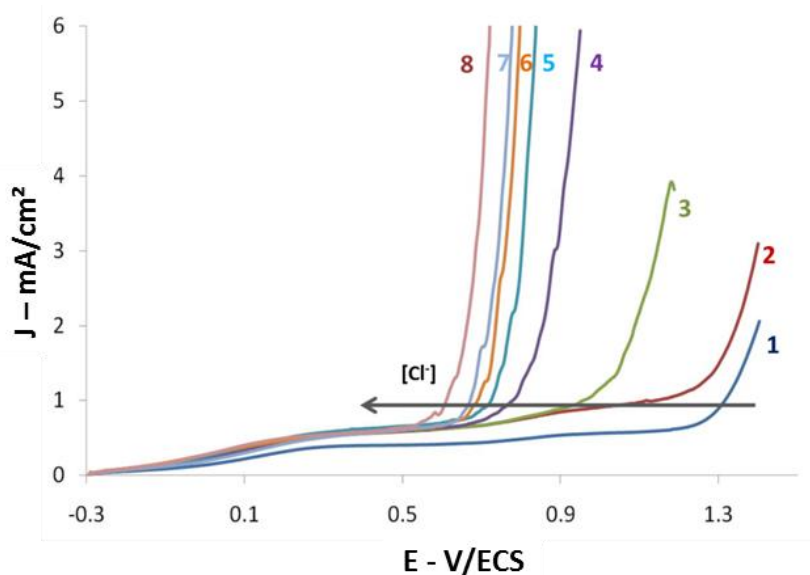


ou



Cette étude a également permis à la société Impeto Medical de compléter un modèle théorique des signaux électriques obtenus lors des mesures cliniques. Ce nouveau modèle théorique semble mieux corrélérer les signaux électriques obtenus durant les tests cliniques. Les résultats obtenus montrent que lorsque le pH est compris entre 5 et 7, l'étape limitante est vraisemblablement la première réaction de transfert de charge. En milieu neutre, deux ions chlorure sont probablement impliqués, tandis que dans des solutions de faible acidité (entre 5 et 6) un seul ion chlorure est impliqué. Les électrodes de nickel sont probablement plus sensibles aux ions chlorure à pH 7.

Toutes ces études ont eu pour but d'analyser le comportement du nickel, car il était le premier matériau d'électrode pour la technologie Sudoscan™. Mais le nickel ayant des propriétés allergènes au contact avec la peau, il a été nécessaire de le remplacer par un matériau moins nocif. L'acier inoxydable 304L, non-allergène et utilisé dans les instruments chirurgicaux a donc été choisi. Une étude préliminaire a été réalisée sur cet acier inoxydable comme matériau de substitution [18]. Le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304L a été étudié dans des solutions tampon carbonate (CBS) mimant la composition de la sueur, plus particulièrement sa sensibilité à la variation des composants principaux de la sueur, notamment la concentration de chlorure (Figure 7).



**Figure 7 : Voltampérométries linéaires sur électrode d'acier inoxydable 304L en milieux tampon carbonate ( $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=6,4$ ) contenant différentes concentrations en NaCl (1 : 0 ; 2 : 20 ; 3 : 30 ; 4 : 45 ; 5 : 60 ; 6 : 75 ; 7 : 90 ; et 8 : 120  $\text{mmol.L}^{-1}$ ) [18].**

Ce travail a montré que l'acier inoxydable 304L est un bon matériau de substitution car il est très sensible à la variation de la concentration de chlorures. En effet, en variant cette concentration, les courbes de polarisation montrent un large déplacement du potentiel de piqûration. De ce fait, le nickel a été remplacé par l'acier inoxydable 304L comme matériau d'électrode pour la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>.

## **IV. Les aciers inoxydables biocompatibles**

Nous avons vu qu'il est primordial de remplacer les électrodes de nickel par des matériaux moins allergènes pour répondre aux normes mondiales. Par conséquent, nous allons nous intéresser à des matériaux répondant au mieux à ce critère et notamment aux aciers inoxydables biocompatibles. Analysons tout d'abord les propriétés des aciers inoxydables puis la notion de biocompatibilité.

### **1) Les aciers inoxydables.**

Les aciers inoxydables sont des alliages à base de fer contenant au moins 10,5% de chrome et au maximum 1,2% de carbone [19]. Il existe quatre familles d'acier inoxydable [20] : les aciers ferritiques, austénitiques, martensitiques, et les duplex, comme illustré sur le diagramme de Schaffer (Figure 8).

- Les aciers ferritiques : leur structure métallique est la même que celle du fer à température ambiante. Ils possèdent une teneur en carbone très faible (de l'ordre de 0,07% de carbone) et peu ou pas de nickel. Ces aciers sont souvent utilisés en lieu et place des aciers austénitiques pour la réalisation d'ustensiles de cuisine. Certains aciers ferritiques, intégrant du titane dans leur composition, développent une résistance à la corrosion semblable aux aciers austénitiques ;
- Les aciers austénitiques au chrome-nickel sont très résistants à la corrosion. (12-28 % Cr et 10-22 % de Ni) ;
- Les aciers martensitiques : les plus courants ont une teneur en chrome allant jusqu'à 13% et des teneurs en carbone supérieures à 0,08% (ex. utilisation : lame de couteaux de cuisine) ;

- Les aciers duplex sont des aciers à structure mixte austénitique/ferritique : fer-chrome-nickel. Dans le digramme, cette famille est situé entre les deux familles ferrite et austénite.

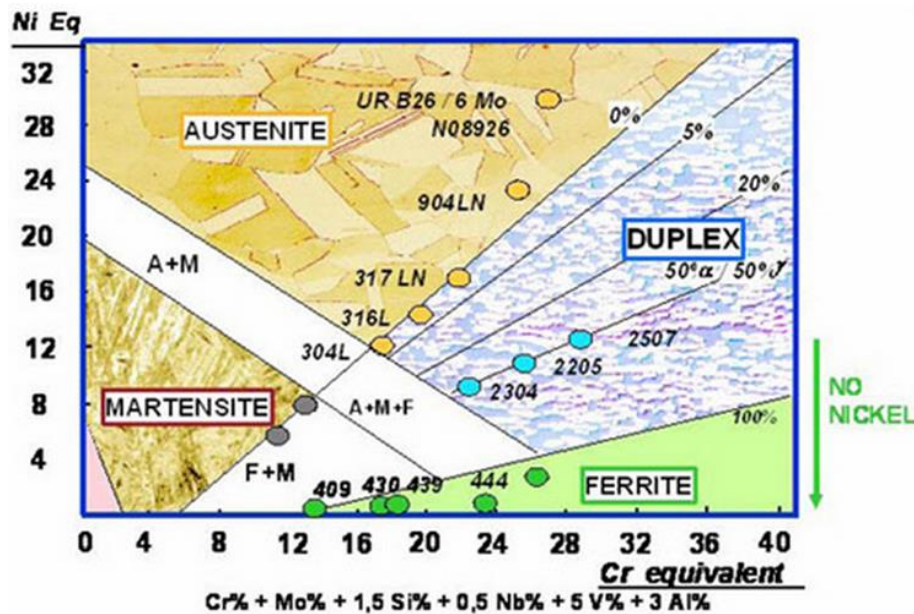


Figure 8 : Diagramme de Schaeffer : famille d'aciers inoxydables (source : <http://www.keytometals.com/>, *Lean Duplex Stainless Steel*).

La propriété la plus importante d'un acier inoxydable est sa résistance à la corrosion, assurée par la présence d'un film passif à la surface de l'acier. De plus, chaque élément chimique apporte une propriété supplémentaire à l'acier inoxydable. Les propriétés énoncées ici sont celles étant les plus intéressantes pour notre système :

- Le chrome (Cr) augmente la résistance à la corrosion. Un minimum de 10,5% est nécessaire pour former une couche protectrice d'oxyde de chrome[21] (le Cr VI est une forme très toxique du chrome, mais cette forme n'est présente qu'à haute température. Elle est donc absente dans notre cas) ;
- Le molybdène (Mo) augmente la résistance à la corrosion par piqûre et, associé au chrome, il stabilise le film passif en présence de NaCl [19] ;
- Le nickel (Ni) augmente la corrosion par piqûre [22] ;
- Un faible taux de carbone (C) augmente la résistance à la corrosion par piqûre [22] ;

- Le soufre (S) diminue la résistance à la corrosion [20].

## 2) Les différents aciers biocompatibles :

Les aciers biocompatibles sont des aciers qui, en contact avec la peau, ne provoquent ni allergie, ni irritation, et qui suivent les réglementations internationales, européennes ou françaises.

Il est à noter que le taux de nickel libéré pour les produits destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau a été limité par l'Union Européenne à un maximum de  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$  (limite spécifiée par la Directive 94/27/EEC) [24]. C'est également la valeur limite pour la classification de sensibilisation des alliages contenant du nickel selon l'UE CLP (*Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures*) [25]. Il existe une limite spécifique pour les piercings, qui est de  $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$  [26].

Pour choisir le ou les aciers inoxydables utilisables pour le dispositif médical, les aciers inoxydables non biocompatibles ont été écartés. Puis une étude bibliographique a été réalisée sur les aciers inoxydables en répertoriant leurs compositions et propriétés.

La revue de T. Santonen et *coll.* en 2010 [23] sur la toxicité des aciers inoxydables présente une étude de leur biocompatibilité. Elle résume les résultats obtenus sur la libération d'éléments métalliques de l'acier inoxydable, sur la toxicocinétique, sur la toxicité *in vitro*, sur la toxicité aiguë, sur l'irritation de la peau ou des yeux et l'effet de la corrosion des aciers inoxydables, sur la sensibilité de la peau, etc... Les conclusions suivantes résument les résultats :

- La libération de nickel par les aciers inoxydables (316L, 316LVM) est généralement très faible lorsque l'électrode est polie par rapport à une électrode en plaque en acier inoxydable avec une finition mate [24]. De plus, cela permet de dire que la libération de nickel dans l'urine et le plasma sanguin est deux fois plus élevée que dans la sueur. La méthode utilisée pour déterminer la libération des éléments d'alliage est une méthode standard EN1811 (*LGC Limited* 2003). Des études sur la libération du nickel selon l'acier inoxydable (AISI 303, 304, 304L, 316, 316L, 310S, 430) dans la sueur artificielle ont montré que seul AISI 303

(haute teneur en soufre) a un taux de libération proche ou supérieure à  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$  [19], [20].

- Les études de Haudrechy et *coll.* ont aussi montré que sur un panel de 50 personnes sensibles au nickel, la mise en contact sur leur peau de plaques de nickel pendant 2 à 3 jours ne provoque de réaction allergique que pour seulement 14% avec l'acier 303. Pour les autres types d'aciers, aucune réaction allergique ou d'irritation n'a été observée [25], [26].

Une conclusion suggérée par les données sur la libération des métaux pour les aciers inoxydables est que la libération du nickel est le facteur critique de sensibilisation. Cependant, de nombreuses études montrent que les taux de libération de nickel sont très faibles et, par conséquent, la sensibilisation provoquée par l'acier inoxydable peut être considérée comme peu probable. En outre, son utilisation répandue et le faible nombre de cas confirmés d'allergie au nickel contenu dans l'acier inoxydable, même chez les personnes déjà sensibilisées au nickel, appuient la conclusion que l'acier inoxydable n'est pas un agent potentiel allergène. Dans le cas des alliages, T. Santonen et *coll.*, montrent que c'est la fraction bioaccessible c'est-à-dire la partie accessible par la peau, plutôt que la composition élémentaire du métal dans l'acier inoxydable, qui est le principal facteur de toxicité ou de non-toxicité. De plus, bien que certaines nuances d'aciers inoxydables montrent une libération légèrement plus élevée de nickel que l'acier inoxydable 316L (le plus souvent utilisé dans les tests de toxicité), les différences restent faibles par rapport à celles observées dans la libération de nickel d'un acier oxydable et la libération de nickel par du nickel pur (200 fois moins). Ainsi, ces conclusions peuvent être considérées comme s'appliquant à tous les aciers inoxydables. Cependant, l'applicabilité d'une approche similaire à d'autres alliages que le 316L doit être examinée séparément en évaluant les propriétés spécifiques de l'alliage. Cela exige de nouvelles études et la validation des tests de libération pour les différents types d'alliages.

Le Tableau 2 présente les aciers inoxydables déjà utilisés au contact de la peau et potentiellement utilisables pour notre étude. D'après les propriétés énoncées dans la partie précédente, nous nous attacherons dans un premier temps à l'étude de deux aciers, le 430T (ferritique) qui ne contient pas de nickel, l'acier duplex 2205 qui contient du nickel mais en plus faible quantité que le 304L (austénitique). Cet acier inoxydable sera notre acier de

référence car il est déjà utilisé pour la technologie Sudoscan<sup>TM</sup> depuis 2011. De récentes études faites pour remplacer l'acier 316L par l'acier duplex 2205 dans le domaine médical, ont montré que la corrosion de l'acier duplex 2205 dans une solution physiologique est plus faible que la corrosion sur l'acier 316L et que l'acier duplex a un plus grand domaine de passivité que l'acier 316L [27]. Il existe de nombreuses études sur le comportement des aciers inoxydables avec la température, le pH et la concentration en chlorures [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. D'autres études ont été menées sur le comportement des aciers en présence d'ions chlorure en milieu physiologique : 316L, 304L, 304, 316LMN [38], [39], [40], [41], [42], [43]. A notre connaissance, il existe peu ou pas d'études sur les autres aciers.

**Tableau 2 : Aciers biocompatibles en contact avec les tissus humains et leurs applications.**

AISI	Applications	Sources
430T	Contact avec peau (ustensile de la vie courante)	[44]
2205	Contact avec peau (ustensile de la vie courante)	[44]
316LMo	Chirurgie/bijoux	[22]
316L	Chirurgie/bijoux	[22]
201	Bracelet de montre	[20]
301	Matériel dentaire	[20] [44]
304L	Textile	[22] [44]
304	Contact avec peau (ustensile de la vie courante)	[44]
440	Ciseaux, scalpel chirurgicaux	[20] [44]
430	Contact avec peau (ustensile de la vie courante)	[44]

Afin d'utiliser d'autres aciers inoxydables biocompatibles sensibles à la composition de la sueur, la teneur en éléments, particulièrement celle du nickel et du chrome, a été comparée à celle de l'acier inoxydable 304L.

Dans un premier temps, les aciers inoxydables choisis sont ceux ayant la même teneur en chrome que l'acier inoxydable 304L notre référence et une teneur en nickel plus faible ou nulle (Tableau 3).

Différents aciers inoxydables (ferritique) dont la teneur en nickel est nulle ont été identifiés. Il serait donc intéressant de tester certains d'entre eux [44] pour pouvoir déterminer l'influence par exemple d'autres éléments comme le titane dans la composition de l'acier inoxydable sur la corrosion de cet acier inoxydable. Pour cela les aciers inoxydables 430 et 430T ont été retenus. De plus, ces deux aciers inoxydables sont utilisés dans la vie courante.

**Tableau 3: Comparaison des aciers inoxydables avec la même teneur en Cr et teneur en Ni plus faible que l'acier 304L. (Teneur en %m).**

<i>AISI</i>	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>
304L	0,03	17-19	9	
430T	0-0,05	16-18		0,5-0,8
430	0,08	16-18		
440C	0,95-1,2	16-18		
201	<0,15	16-18	3,5-5,5	

Par la suite, l'acier inoxydable 304L a été comparé à ceux ayant une teneur en nickel similaire mais une teneur en chrome supérieure (Tableau 4). Un seul acier a été identifié parmi les aciers biocompatibles : le Rex734. Cependant cet acier ne sera pas étudié par la suite car il a été très peu utilisé et, à notre connaissance, il est difficile à trouver sur le marché.

**Tableau 4: Comparaison des aciers inoxydables avec la même teneur en Ni et teneur en Cr plus forte que l'acier 304L. (Teneur en %m)**

<i>AISI</i>	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
304L	0,03	17-19	9
Rex 734	0,29-0,37	21,2-21,4	9,4

L'acier duplex 2205 a aussi été choisi car il contient deux fois moins de nickel que l'acier inoxydable 304L et 1,3 fois plus de chrome (Tableau 5). Cet acier est couramment utilisé dans les ustensiles de la vie courante [20] et dans des applications médicales. Son comportement à la corrosion dans des solutions physiologiques a été étudié [27], [28], [30], [40], [42], [44].

**Tableau 5: Comparaison de la composition des aciers inoxydables 304L et D2205. (Teneur en %m)**

<i>AISI</i>	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
304L	0.03	17-19	9
2205		22.6	4.6

Ainsi, les aciers inoxydables biocompatibles retenus dont le comportement sera comparé à celui de l'acier inoxydable 304L (austénitique) sont : l'AISI 430 (ferritique), l'AISI 430T (ferritique) et l'acier duplex 2205.



## V. Propriétés électrochimiques des aciers inoxydables et comportement à la corrosion.

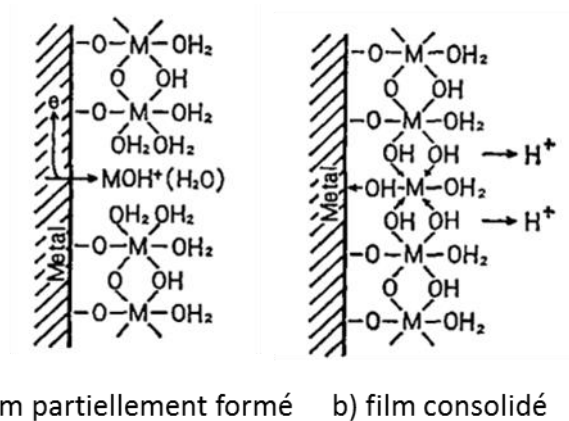
La technologie Sudoscan<sup>TM</sup> permet de détecter les neuropathies des petites fibres nerveuses à l'aide d'une réaction électrochimique qui est en réalité la corrosion par piquûre légère de l'électrode. Pour cette raison, il est nécessaire de faire le point sur les propriétés des aciers inoxydables, en particulier sur leur passivité et sur le type de corrosion mis en jeu.

### 1) Présence d'un film passif :

*La passivité représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de film [21].*

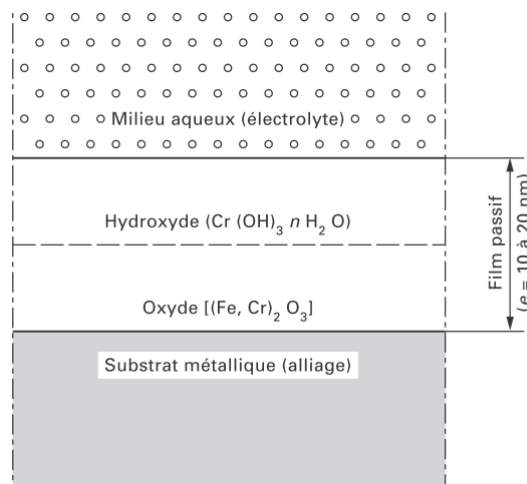
P. Cunat dans les *Techniques de l'Ingénieur* [45] D. Landolt dans son livre *Corrosion et chimie de surfaces des métaux* [46] décrivent le phénomène de passivité comme présentant une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique, qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant. Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 10 à 11%. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'auto-passivation de l'alliage métallique dans ce milieu.

Les aciers inoxydables sont auto-passivables et le mécanisme le plus décrit est représenté sur la Figure 9. Les principaux éléments constituant le film passif sont des cations  $M^{z+}$  de valence  $z$  provenant de l'acier inoxydable et ayant une grande affinité pour l'oxygène.



**Figure 9: Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables selon Okamoto [47]**

Il s'agit, essentiellement, de  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$ , bien que le fer puisse se trouver sous la forme de  $\text{Fe}^{2+}$ . Par ailleurs, aux éléments provenant de l'acier inoxydable, vont être associées des molécules d'eau provenant de la solution. Certaines molécules d'eau ayant perdu des protons, de manière à équilibrer la présence des cations métalliques, donnent naissance à des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$ , constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde. Le film passif des aciers inoxydables est de type « bicouche ». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Figure 10).



**Figure 10 : Modèle bicouche du film passif (Source : Techniques de l'Ingénieur, P-J Cunat m4541).**

## 2) Aciers inoxydables et corrosion :

### a) Définition de la corrosion, origine et aspect

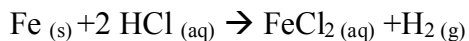
La corrosion résulte d'interaction chimique et/ou physique entre le matériau et son environnement.

*La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [48].*

La corrosion des métaux est généralement due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant [46] :

Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur

On peut donner comme exemple classique la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique, qui est due à la réaction suivante :



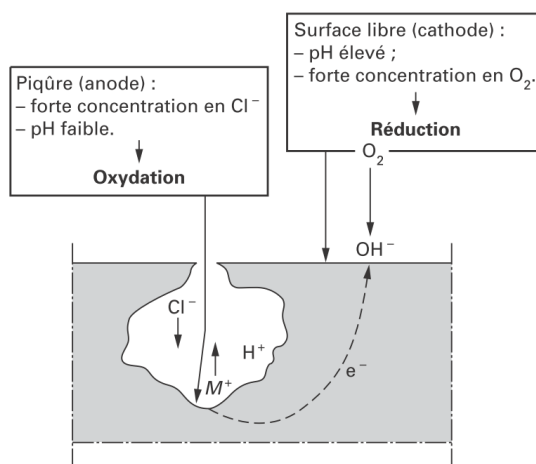
Huit types de corrosion sont décrits dans la littérature :

- la corrosion uniforme ;
- la corrosion galvanique ;
- la corrosion caverneuse ;
- la corrosion intergranulaire ;
- la corrosion sélective ;
- la corrosion/érosion ;
- la corrosion sous contrainte ;
- et la corrosion par piquûre.

Nous allons décrire plus précisément la corrosion par piquûre car ce type de corrosion est rencontré dans notre système. Elle est produite par certains anions, notamment les ions chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince, tels que les aciers inoxydables. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [46].

## b) La corrosion par piqûres.

La corrosion par piqûres se produit sur une zone très restreinte de la surface de l'alliage métallique, souvent au niveau d'inclusions non ferreuse ou de zones déjà altérées, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. Elle se caractérise par un rapport très faible entre l'aire de la surface attaquée et celle de la surface non attaquée. Ainsi, même si à la surface une petite piqûre est observée, il se forme en dessous une importante cavité qui fragilise le matériau. La corrosion par piqûres nécessite la présence d'anions agressifs, tel que les anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , et  $\text{I}^-$ , et d'un oxydant ( $\text{O}_2$  par exemple). La Figure 11 représente schématiquement le mécanisme de corrosion par piqûration. La dissolution du matériau donne naissance à des ions métalliques et des électrons et donc au passage d'un courant à l'origine de la 'cellule/pile de corrosion' entre la cavité, qui joue le rôle de l'anode, et la surface passive qui joue le rôle de cathode [46]. Il est important de rappeler que la piqûration est un phénomène aléatoire.



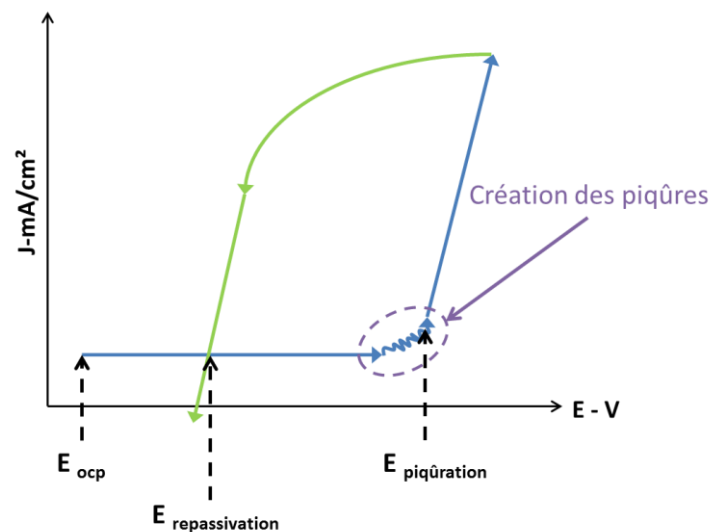
**Figure 11 : Exemple d'une propagation de piqûre en milieu chlorure (Source : Techniques de l'Ingénieur M4541).**

Pour un alliage métallique donné, caractérisé par sa composition chimique, sa structure métallurgique et son état de surface, et un milieu corrosif déterminé par sa composition chimique et sa température, la corrosion se traduit par l'apparition de piqûres lorsque le potentiel métal/solution dépasse une valeur critique dite potentiel de piqûration ( $E_{\text{piq}}$ ).

La courbe de polarisation en milieu contenant  $\text{Cl}^-$  présente l'allure schématisée à la Figure 12. L'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel ( $J = f(E)$ ) est suivie à

faible vitesse de balayage ( $v \leq 1$  mV/s). Au voisinage du potentiel  $E_{\text{piq}}$ , la densité du courant  $J$  augmente brutalement. Cette brusque augmentation est généralement précédée d'instabilités liées à l'apparition de piqûres qui se repassivent après dissolution de certaines inclusions. La courbe «retour» (verte), obtenue en inversant le sens de balayage en potentiel permet de déterminer le potentiel de repassivation  $E_{\text{repassivation}}$  (ou  $E_{\text{prot}}$ ), qui correspond au potentiel en dessous duquel la piqûre est colmatée.

Le potentiel de piqûration est donc un critère qui permet d'apprécier la résistance à la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable. Le domaine d'utilisation de l'acier inoxydable sera d'autant plus large que le potentiel de piqûration sera élevé. Le potentiel de piqûre diminue lorsque la concentration en chlorure augmente, car les ions chlorure sont des anions agressifs. Par ailleurs, une augmentation des teneurs en chrome et molybdène dans l'acier inoxydable [49] est favorable pour les aciers inoxydables ferritiques. Il existe aussi un effet dû aux inclusions non métalliques. Les piqûres naissent aux inclusions non métalliques, notamment aux inclusions de sulfures [45], [48].



**Figure 12 : Allure typique d'une courbe de polarisation J-E aller (bleu) et retour (verte) pour un acier inoxydable. Détermination des potentiels de piqûres et de repassivation.**

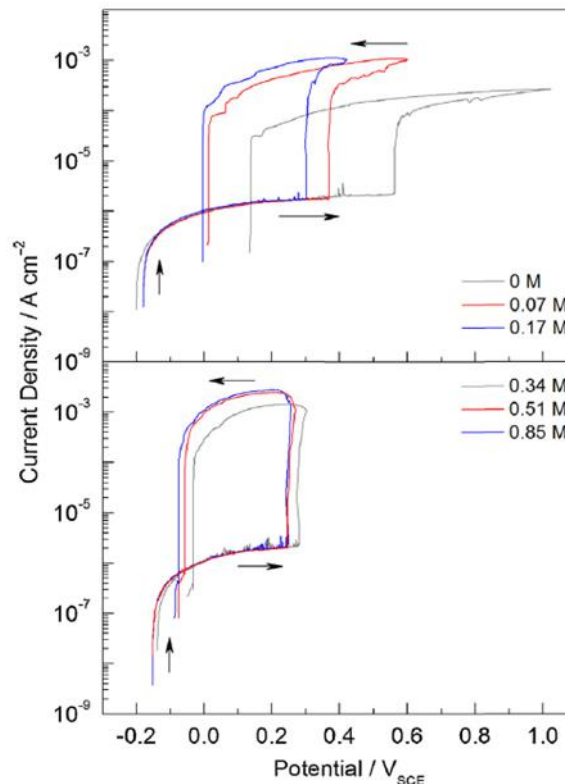
Comme décrit dans la partie précédente, les aciers choisis sont l'AISI 430, l'AISI 430T et le D2205 en comparaison avec l'acier inoxydable de référence le 304L. La corrosion ces aciers dans les mêmes conditions, composition proche de celle de la sueur, sera étudiée au Chapitre 3.

Des études ont aussi été réalisées sur les effets de la variation de la concentration en ions chlorure, du pH, de la température et de la composition des aciers inoxydables. Il est important de noter que peu de travaux ont été réalisés dans des conditions proches de notre étude. En effet, les pH sont souvent plus élevés (pH-10) ou très faibles (pH 3) et les gammes de concentration en NaCl beaucoup plus grandes (jusqu'à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

H. Ayoub et *coll.* ont étudié l'évolution du potentiel de piqûration sur acier inoxydables 304L dans des conditions similaires aux nôtres, pH 7, avec une concentration de NaCl comprise entre 30 et  $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ . La variation du potentiel de piqûration décroît avec le pH entre 0 et 8 et ré-augmente avec un pH de 8 à 13. Cela implique qu'à pH 8 l'acier se piqûre plus rapidement et sa couche passive est moins résistante [18].

Kocijan et *coll.* ont aussi montré l'effet des chlorures sur les aciers inoxydables 304L et 316L dans un tampon borate à pH 9,3 et une gamme de concentration plus grande ( $50$  à  $250 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) [30], plus la concentration en chlorure est élevée plus le potentiel de piqûration est faible. Ils ont aussi étudié la composition du film passif, celui-ci contient en grande majorité les oxydes de fer et de chrome, et éventuellement du nickel et du molybdène. En présence d'ions chlorure la couche passive s'enrichit en chrome.

Fajardo et *coll.* ont étudié la corrosion d'un acier inoxydable à faible taux de nickel en comparaison avec l'acier inoxydable 304L dans une solution carbonatée à pH 8 avec des taux d'ions chlorure de  $70$  à  $850 \text{ mmol.L}^{-1}$  (Figure 13) [32]. Pour les deux aciers inoxydables, le potentiel de piqûration diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorure. Ce travail est un des plus proches du nôtre au regard du pH, des aciers inoxydables utilisés et de la gamme de concentrations étudiée.



**Figure 13 : Courbe cyclique de polarisation dans une solution carbonatée (pH 8.25) à différentes concentrations en chlorures sur l'acier inoxydable avec une basse teneur en nickel (d'après Fajardo et al. [32] ).**

Ibrahim et *coll.* ont étudié la corrosion de plusieurs aciers inoxydables austénitiques avec des compositions différentes dont l'acier 304L. Ils ont étudié l'influence de la concentration en ions chlorures ( $0,5$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl), l'influence de la température et l'influence de la composition de l'acier inoxydable austénitique. Ils en ont déduit que lorsque la concentration en ions chlorure ou la température de la solution augmente, cela provoque un déplacement du potentiel de piquûration vers des valeurs plus faibles, la couche passive est donc moins résistante. L'augmentation en molybdène et en chrome contenu dans l'alliage améliore la résistance à la corrosion [33].

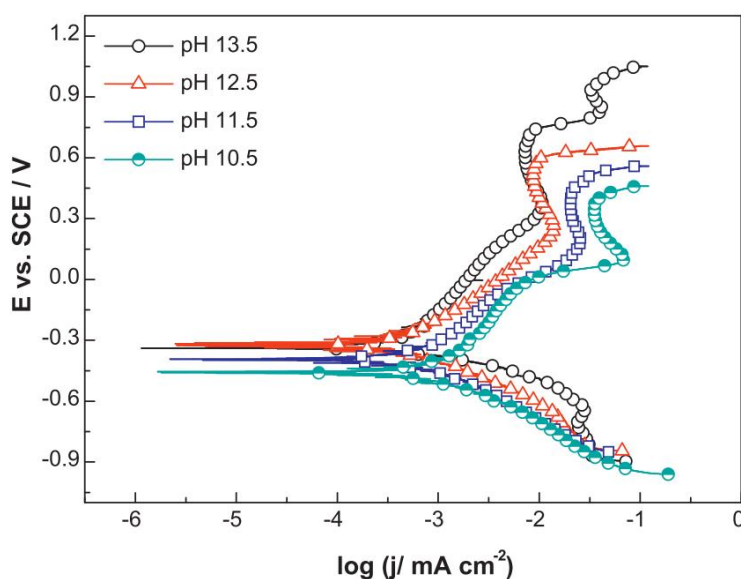
La plupart des travaux évoqués montrent également que le potentiel de piquûre  $E_{\text{piq}}$  varie linéairement avec le logarithme de la concentration en ions chlorure :

$$E_{\text{piq}} = A + B \cdot \log([\text{Cl}^-])$$

où A et B sont des constantes qui dépendent de la composition de l'acier inoxydable. La valeur de B donne des informations sur la sensibilité de l'acier aux ions chlorure : plus la

valeur de B en valeur absolue est grande plus la sensibilité de l'acier est grande. Plus la valeur de A est petite, plus l'énergie à fournir pour la piqûration de l'acier est faible.

H. Luo et *coll.* ont analysé le comportement de l'acier duplex D2205 dans une solution alcaline à différents pH en présence de 10% massique de NaCl. La gamme de pH ici est de 10,5 à 13,5 et le potentiel de piqûration augmente avec le pH, la couche passive de l'acier duplex D2205 est plus résistante à fort pH [28] (Figure 14).



**Figure 14 : Courbe de polarisation sur acier inoxydable duplex 2205 dans une solution alcaline à différent pH contenant 10% de NaCl. (Source Luo et al. [28])**

M. Drogowska et *coll.* ont étudié la corrosion par piqûre sur acier inoxydable 304 dans des solutions de NaCl (0,1 à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à pH 8) contenant ou non des ions bicarbonate. Leurs travaux ont montré que lorsque la concentration en NaHCO<sub>3</sub> augmente, la résistance de l'acier inoxydable à la piqûration est améliorée [37].

A notre connaissance peu d'études ont été réalisées sur l'acier ferritique 430 sur la corrosion par piqûre dans des conditions proches des nôtres. L'article de le plus proche de nos recherches est un article qui présente l'effet de l'enrichissement en chrome, formé par un traitement de surface, sur la résistance à la corrosion [50].

A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur la corrosion de l'acier inoxydable 430T.



## VI. Etat de l'art sur les membranes d'électrodialyse

Nous verrons dans notre étude que nous pouvons protéger nos électrodes par des membranes. Parmi celles-ci nous avons choisi des membranes sélectives et en particulier d'électrodialyse.

Il existe deux types de membrane d'électrodialyse : les membranes échangeuses d'ions et les membranes bipolaires [51]. Nous nous intéresserons, dans le cadre de notre étude, uniquement aux membranes échangeuses d'ions : anions ou cations, car les membranes bipolaires sont composées d'une face échangeuse de cations et une phase échanges d'anions et donc ne nous permettraient pas une sélectivité des anions. Les membranes échangeuses d'ions permettent le **transfert sélectif d'espèces chargées** selon le signe de leur charge. Un transfert de cations dans le cas des membranes échangeuses de cations (MEC) et un transfert d'anions dans le cas des membranes échangeuses d'anions (MEA).

Ces membranes présentent des caractéristiques particulières dont les principales sont résumées ci-dessous pour une application en électrodialyse (Tableau 6):

- La **résistance électrique** de la membrane contribue à la consommation énergétique ; cependant, dans la pratique, cette contribution est négligeable.
- La **capacité d'échange**, exprimée en équivalents par gramme de matériau échangeur, est directement liée au nombre de sites échangeurs (groupements fonctionnels).
- La sélectivité est exprimée par le **nombre de transport**  $t_i$ , qui représente la fraction du courant transporté par une espèce  $i$ , ( $t_i$ ), ou par une famille d'espèces, les cations par exemple. Le nombre de transport d'une espèce  $i$  est défini par la relation (1):

$$t_i = \frac{u_i z_i C_i}{\sum_i u_i z_i C_i} \quad (1)$$

- Avec  $u_i$  : la mobilité électrophorétique de l'ion  $i$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- $z_i$  : la valence de l'ion  $i$
- $C_i$  : la concentration de l'ion  $i$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Cette dernière propriété est celle qui va le plus nous intéresser dans le cadre de cette étude.

**Tableau 6 : Valeurs moyennes des caractéristiques des membranes échangeuses d'ions "standards", d'après Les Techniques l'Ingénieur [51].**

MEMBRANE (Fournisseur)	Référence	Type de membrane	Nombre de transport		Résistance spécifique ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Épaisseur (mm)	Capacité d'échange (meq/g)	Température maximale (°C)	Perméabilité à l'eau (1) (mL/h/m <sup>2</sup> /5psi)	Gamme de pH
			cation	anion						
Excellion tm (Electropure)	I-100	MEC			7,5 à 12,5	0,32 à 0,34		100	Inférieure à 1	0 à 13
	I-200	MEA			5,0 à 10,0	0,32 à 0,34		60 à 100	Inférieure à 1	0 à 13
Ionac (Sybron Chemical)	MC-3470	MEC	0,96	0,04	10 à 25	0,38	1,4	80	2,5	1 à 10
	MA-3475	MEA	0,01	0,99	25 à 50	0,40	0,9	80	2,5	1 à 10
	MA-7500	MEA	0,01	0,99	10 à 30	0,46	1,0	80	5,0	1 à 10
Ultrex tm (Membranes International)	CMI-7000	MEC	0,95	0,05	8 à 18	0,46 à 0,51	1,3	90	1,5 à 3,0	1 à 12
	AMI-7001	MEA	0,02	0,98	10 à 22	0,46 à 0,51	1,0	90	1,5 à 3,0	1 à 10
PCA (PCA GmbH)	PC-SA	MEA	0,07	0,93		0,09 à 0,13	0,4 à 1,1	60 à 85		0,9
	PC-SA/HD	MEA	0,07	0,93		0,31 à 0,35	0,4 à 1,1	60 à 85		0,9
	PC Acid 70	MEA		> 0,93		0,08 à 0,10	0,5 à 1,0	60 à 85		
	PC Acid 100	MEA		> 0,88		0,08 à 0,10	0,4 à 0,6	60 à 85		
	PC100D	MEA	?	?		0,08 à 0,10	0,7 à 1,2	60 à 85		
	PC200D	MEA		> 0,9		0,08 à 0,10	0,6 à 1,3	60 à 85		
Neosepta (Tokuyama) (Astom)	AMX	MEA	0,02	0,98	2,5 à 3,5	0,16 à 0,18	1,4 à 1,7			0 à 12
	CMX	MEC	0,98	0,02	2,5 à 3,5	0,17 à 0,19	1,5 à 1,8			0 à 12
	AM1	MEA	0,02	0,98	1,3 à 2,0	0,13 à 0,16	1,8 à 2,2			
	AM2	MEA	0,02	0,98	2,0 à 3,0	0,13 à 0,16	1,6 à 2,0			
	AM3	MEA	0,02	0,98	3,0 à 4,0	0,13 à 0,16	1,3 à 2,0			
	ACM	MEA	0,02	0,98	4,0 à 5,0	0,11 à 0,13	1,4 à 1,7			
	AMH	MEA	0,02	0,98	11,0 à 13,0	0,26 à 0,28	1,3 à 1,5			
	AFN	MEA	0,02	0,98	0,4 à 1,5	0,15 à 0,20	2,0 à 3,5			
	AFX	MEA	0,02	0,98	1,0 à 1,5	0,14 à 0,17	1,5 à 2,0			
	C66-10F	MEC	0,98	0,02	5,0 à 8,0	0,25 à 0,35	1,7 à 2,2			
Selemion (Asahi Glass Enginee- ring)	CMV	MEC	0,91	0,09	2,0 à 3,5	0,13 à 0,15	2,6 à 3,1			
	CMO	MEC	0,94	0,06	1,5 à 2,5	0,11 à 0,14	3,0 à 4,0			
	AMV	MEA	0,07	0,093	1,5 à 3,0	0,11 à 0,15				
PE Hétérogène (Linan Euro-China)		MEC	0,90	0,10		0,42	2,0			
		MEA	0,12	0,88		0,42	1,8			

(1) 1 psi (poundforce per square inch) =  $6,894 \times 10^{-3}$  Pa.

Dans un premier temps, des membranes Neosepta échangeuses d'anions (AMX) ont été testées, ces membranes sont utilisées comme membrane de référence car à priori elles sont perméables aux ions chlorure. Ensuite des tests sur les membranes échangeuses de cations (CMX) ont été effectués. La membrane CMX a un nombre de transport des anions de 0,02 et la membrane AMX a un nombre de transport des anions de 0,98.

## VII. Conclusions

Ce chapitre situe le contexte de l'étude, ciblé sur la santé et en particulier le diagnostic de certaines maladies comme le diabète, en grande progression dans le monde. Nous avons ainsi expliqué le principe de la technologie Sudoscan<sup>TM</sup> qui permet par l'imposition de potentiels la mesure de densités de courant et donc le diagnostic des neuropathies périphériques lié directement au diabète. Les résultats obtenus précédemment nous ont permis de déterminer les meilleures conditions de travail à savoir le choix du tampon (tampon carbonate) et le choix

du nouveau matériau d'électrode grâce aux premiers travaux préliminaires effectués sur l'acier inoxydable 304L. Ce chapitre nous a aussi permis d'expliquer la passivité des aciers inoxydables et leur piqûration. Les résultats mimant les résultats *in vivo* donnent des courbes de réponses similaires. Néanmoins, les courants sont 50 à 60 fois plus élevés. Ainsi, dans la suite du manuscrit, et en particulier Chapitre 4, nous nous attacherons à obtenir des valeurs de courant proches de celles mesurées par l'appareillage Sudoscan<sup>TM</sup>. Dans le présent chapitre, nous avons expliqué les phénomènes de passivation et piqûration des aciers inoxydables. De fait, nous avons étudié le comportement d'aciers inoxydables autres que le 304L : les aciers inoxydables 430, 430T et D2205 ont été retenus car biocompatibles, avec des teneurs en nickel différentes et d'autres éléments d'alliage. De plus nous avons présenté des membranes d'électrodialyse que nous utiliserons dans le Chapitre 4, pour tenter de mimer les résultats *in vivo*.



# Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Cette partie présente les différents matériels utilisés et les différentes méthodes mises en place au cours des études.

## I. Matériaux et solutions

### 1) Electrodes

Deux types de matériaux d'électrodes ont été utilisés pendant ce travail et se séparent en deux familles :

- Les électrodes en nickel : ces électrodes ont servi de référence à nos travaux et ont permis de faire le lien avec la précédente thèse soutenue par Hanna Ayoub [3].

Dans la majorité des expériences nous avons utilisé des plaques de surface géométrique de 1 cm<sup>2</sup> et d'épaisseur 2 mm (pureté 99%, GoodFellow). Dans le cas particulier du dépôt de membrane (chimique et électrochimique) des tiges de nickel (pureté 99,95%, GoodFellow) de surface géométrique 0,0314 cm<sup>2</sup>, fixées dans un support cylindrique en Teflon<sup>TM</sup> ont été utilisées.

- Les électrodes en aciers inoxydables : différents matériaux ont été choisis et testés comme substitut au nickel.

Quelque soit la nature de l'acier, nous avons toujours utilisé des plaques de surface géométrique de 1 cm<sup>2</sup> et de 1 ou 2 mm d'épaisseur selon l'acier inoxydable. Les différents types d'acier utilisés sont répertoriés dans le Tableau 7.

**Tableau 7 : Principaux composants, en pourcentage massique des différents aciers inoxydables utilisés.**

AISI	Famille	Fournisseur	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Ti	C	N
304 L	Austénitique	GoodFellow	17-19	9-11	2			0,03		
430T	Ferritique	APERAM	16,1			0,3		0,35	0,20	0,22
430	Ferritique	GoodFellow	16-18			1			0,08	
2205	Duplex	APERAM	23,0	5,5	3,0	1,8			0,20	0,17

La plupart des électrodes ont été découpées avec précision à l'atelier de mécanique pour obtenir des carrés de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . En fonction du montage utilisé certaines plaques ont été percées (diamètre  $\phi = 1,5 \text{ mm}$ ) au milieu d'une arrête afin de pouvoir les suspendre par la partie supérieure. Sinon, la fixation de ces plaques est décrite dans les montages, ci-après.

Avant chaque expérience, les électrodes de nickel sont polies successivement sur des papiers de carbure de silicium 1200 et 2400 (Struers, SiC Grinding Paper). Les électrodes sont ensuite polies avec des suspensions de particules diamantées de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  (LamPlan). Elles sont finalement rincées à l'eau ultra-pure (système Millipore,  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

Les électrodes en acier inoxydable ne sont pas polies mécaniquement. Elles subissent un nettoyage dans un bain 50/50 en volume d'eau/éthanol aux ultrasons durant 10 min.

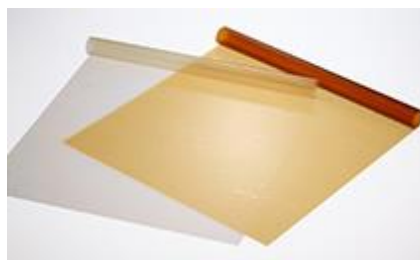
Dans le cas particulier des manipulations de spectroscopie d'impédance électrochimique, un traitement cathodique est réalisé sur chaque électrode en effectuant le balayage de potentiel suivant :  $0 \text{ V/OCP} \rightarrow -1,4 \text{ V/ECS} \rightarrow 0 \text{ V/OCP}$  à  $50 \text{ mV/s}$ . Quant aux études de corrosion, un simple traitement cathodique est réalisé en appliquant un potentiel de  $-1,4 \text{ V/ECS}$  pendant 30 s.

Ces électrodes sont utilisées comme électrode de travail dans notre cellule électrochimique à trois électrodes. Sauf montage particulier, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé de chez Radiometer Analytical et la contre électrode est une électrode de platine.

## **2) Membranes**

### **a) Electrodialyse**

Afin de rendre compte de la porosité et de la résistance de la peau dans notre milieu synthétique *in vitro* nous avons déposé des membranes d'électrodialyse plus ou moins perméables aux ions chlorure. Le choix s'est porté sur les membranes NEOSEPTA échangeuses de cation (CMX) et échangeuses d'anions (AMX) (Figure 15).



**Figure 15 : Photo de membrane d'électrodialyse NEOSEPTA (source : <http://www.astom-corp.jp/>)**

Les spécificités de ces membranes sont répertoriées dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : Caractéristiques des membranes NEOSEPTA utilisées (source : <http://www.astom-corp.jp/> )**

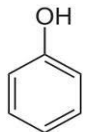
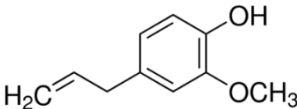
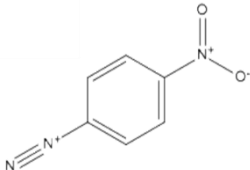
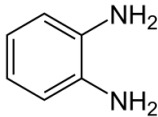
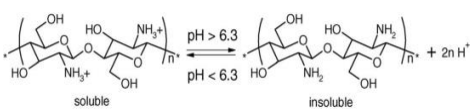
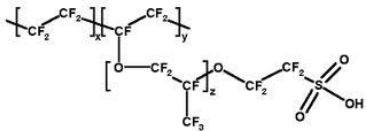
	Membrane échangeuse de cations	Membrane échangeuse d'anions
	CMX	AMX
Type	Na type	Cl type
Caractéristique	Haute résistance mécanique	
Résistance électriques ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	3,0	2,4
Épaisseur (mm)	0,17	0,22
Température (°C) recommandée pour l'application	$\leq 40$	$\leq 40$
pH recommandé pour l'application	0 - 10	0- 8

Les membranes sont conservées dans un endroit frais et sombre et dans une solution eau/NaCl à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les membranes sont rincées à l'eau ultra pure pendant 3 minutes avant leurs utilisations. Elles sont découpées à l'aide de ciseaux préalablement rincés à l'éthanol et séchées. Leurs surfaces géométriques est de  $1 \text{ cm}^2$ . Leur fixation sera détaillée ci-après.

## **b) Chimiques**

Nous avons utilisée différents types de membranes chimiques déposées par différentes techniques (chimiques ou électrochimiques) sur les électrodes de travail en nickel. Celles-ci sont répertoriées dans le Tableau 9.

**Tableau 9 : Molécules utilisées pour le dépôt électrochimiques et chimiques.**

Molécules	Type de molécules
Phénol (Sigma Aldrich, pureté $\geq 98\%$ )	
Eugénol (Sigma Aldrich, pureté 99%)	
Nitrobenzène de diazonium (Sigma Aldrich, pureté $\geq 97\%$ )	
Orthophénylène diamine (Sigma Aldrich, pureté $\geq 99.5\%$ )	
Chitosan (Sigma Aldrich, Medium Molecular Weight)	
Nafion™ (Aldrich, 5 pds% dans alcool/H2O )	

### 3) Solutions

Afin de travailler dans des conditions proche du milieu *in vivo*, notre électrolyte de base est établi de sorte de contenir les principaux constituants de la sueur, actifs pour notre application, en concentration variable. Pour certaines expériences particulières, d'autres types de solutions ont pu être envisagées.

#### a) Solution mimant la sueur

Ces électrolytes aqueux contiennent tous les deux éléments principaux et actifs de la sueur : des ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et des ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau ultra-pure (Elga Labwater, Veolia, France, 18.2 MΩ.cm). Les



solutions tampons carbonate (CBS de 10 à 36 mmol.L<sup>-1</sup>) ont été préparées à partir de NaHCO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, pureté ≥ 99,0%) et le pH (de 5,7 à 7, le pH 7 étant le pH physiologique de la sueur) a été ajusté au début et pendant les mesures avec un mélange d'air et de dioxyde de carbone à des pourcentages différents, à l'aide de débitmètres massiques de chez Aalborg Instruments. Les solutions contenant des ions Cl<sup>-</sup> ont été préparées à partir de chlorure de sodium, NaCl, (Sigma Aldrich, pureté ≥ 99,0%). La gamme de concentration utilisée est de 5 à 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl. Cette gamme a été sélectionnée en fonction de la gamme de concentration des ions Cl<sup>-</sup> dans la sueur. Les expériences ont été réalisées à température ambiante.

### **b) Solutions visqueuses**

Il a été nécessaire d'augmenter la viscosité de la solution comme expliqué au Chapitre 4. Pour cela, une molécule organique neutre et plus particulièrement un sucre a été choisie. Ainsi, du saccharose (Bioxtrar > 99,5%, Sigma) a été ajouté dans les solutions classiques mimant la sueur de sorte que la viscosité de l'électrolyte augmente. Les ajouts ont été effectués afin d'obtenir différents pourcentages massiques de saccharose par rapport à l'électrolyte (0%, 30%, 40% et 50%). Dans ce cas particulier, toutes les mesures ont été faites à une température fixée de 30°C, et contrôlée à l'aide d'un thermomètre (Digital Thermoregular) associé à un plaque chauffante (Heating Magnetic Stirrer). En effet, la viscosité varie en fonction de la température et en fonction des saisons il était plus pratique pour nous de travailler à une température de 30°C.

### **c) Solution de dépôt de membranes**

Certaines membranes ont été déposées chimiquement à partir de solution mère. Ainsi, pour le dépôt des membranes de polyphénol et d'orthophénylène diamine, un tampon phosphate est utilisé (PBS). Il a été préparé à partir de NaHPO<sub>3</sub> (Prolabo, pureté 99,9%) et une solution de 2 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH (Sigma Aldrich, pureté 99,95%).

Des solutions de phénol (0,3 mol.L<sup>-1</sup> dans du PBS), eugénol (10 mmol.L<sup>-1</sup> dans 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH), nitrobenzène diazonium (5 mmol.L<sup>-1</sup> dans l'acétronitrile, (Sigma Aldrich, pureté 99,8%) et un électrolyte support tétrabutylammonium tétrafluoroborate (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), (Sigma Aldrich, pureté ≥ 99,0%)), orthophénylène diamine (1 g.L<sup>-1</sup> dans du PBS), chitosan (10 g.L<sup>-1</sup>

dans de l'eau) et de Nafion<sup>TM</sup> (50/50 Nafion/acétone), ont été utilisées pour les dépôts (la provenance et le pourcentage de pureté sont donnés dans le (Tableau 8)).

La présence de ces membranes sur l'électrode de nickel est alors caractérisée électrochimiquement dans une solution de 5 mmol.L<sup>-1</sup> de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, pureté 98%) dans du PBS.

## II. Montages spécifiques

Différents montages ont été réalisés pour les expériences. Ils vont être décrits et détaillés afin de pouvoir s'y référer dans la suite du manuscrit.

### 1) Montages classiques

Tout d'abord les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un montage classique à trois électrodes. Les natures et géométries des électrodes vont être détaillées en fonction de l'application. En tout, quatre montages différents ont été utilisés.

- **Montage 1** : Ce montage a été utilisé pour les dépôts électrochimiques de membranes. Un fil de platine est utilisé comme contre-électrode et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS : 244 mV/NHE). L'électrode de travail est alors une tige de nickel (diamètre 2 mm, GoodFellow) dont la surface géométrique est de 0,0314 cm<sup>2</sup> et montée dans du Téflon par nos soins (Figure 16).

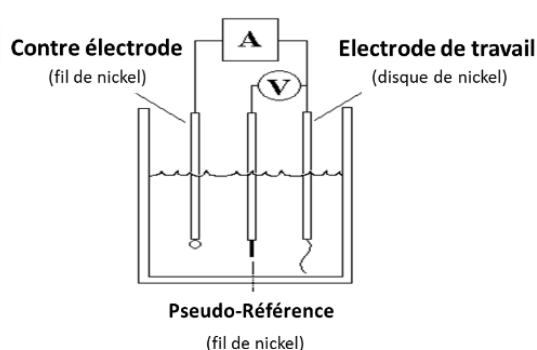
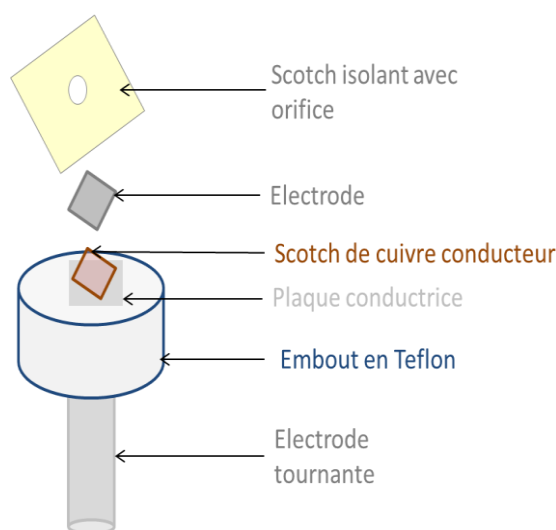


Figure 16 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée : Montage 1.

- **Montage 2** : Ce montage a été utilisé pour l'étude de la corrosion des différents matériaux. Un fil de platine est utilisé comme contre-électrode et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS : 244 mV/NHE). La surface de

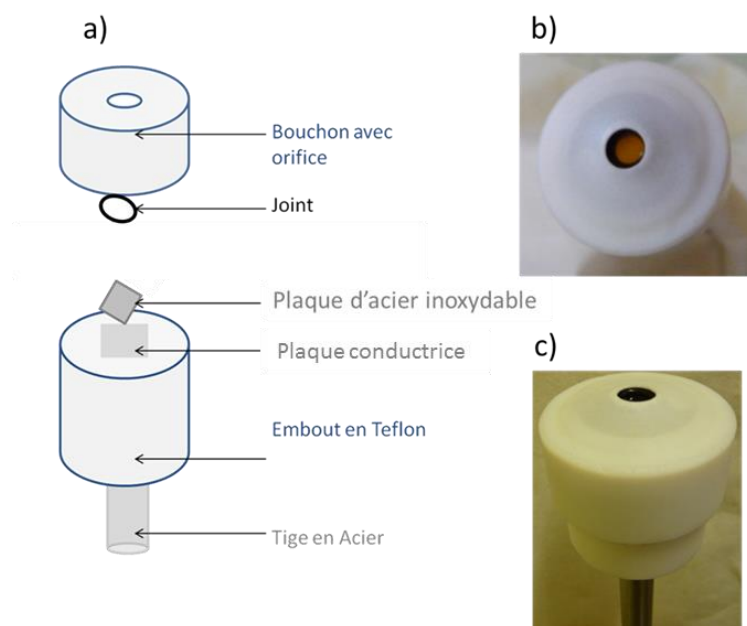
l'électrode de travail est imposée par le montage suivant : un embout en Téflon, possédant un collecteur en acier est utilisé. La plaque de métal est ensuite déposée sur du scotch de cuivre conducteur (*ICAM Sodipra, adhésif SF 3M1181 de blindage*). Du scotch isolant (*ICAM Sodipra, RL adhésif 3M 5 polyester classe B 130°C*) est déposé sur l'électrode, présentant un orifice de  $0,384 \text{ cm}^2$ , permettant de définir la surface géométrique de l'électrode (Figure 17).

L'électrode de travail est une électrode tournante (vitesse de rotation fixée à 500 tours/min).



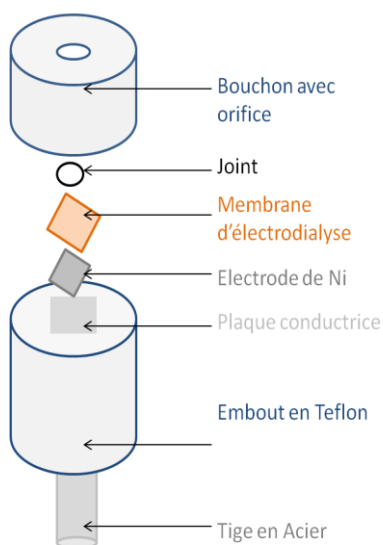
**Figure 17 : Schéma du montage de l'électrode de travail décomposé : Montage 2.**

- **Montage 3 :** Ce montage spécifique a été mis en place pour l'étude des aciers inoxydables par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé ( $ECS = + 244 \text{ mV/NHE}$ ) et la contre-électrode est une grille de platine. Les électrodes de travail sont soit en nickel soit en acier inoxydable. Les électrodes de travail (plaque de Ni ou d'acier inoxydable), sont fixés dans un montage spécifique (Figure 18) : un embout en Téflon, possédant un collecteur, est utilisé. La plaque de métal est ensuite déposée sur ce collecteur de courant, puis un joint torique en caoutchouc est positionné au-dessus et l'ensemble est refermé avec un bouchon en Téflon ayant un orifice de diamètre proche du joint torique. Ainsi, l'électrode présente une surface géométrique définie de  $0.283 \text{ cm}^2$  ( $d_{\text{joint}} = 6 \text{ mm}$ ).



**Figure 18 : Montage de l'électrode de travail a) Schéma du montage décomposé, b) photo du montage vue de haut, c) photo du montage vue de profil : Montage 3.**

- **Montage 4** : Ce dernier montage a été utilisé pour afin de fixer une membrane d'électrodialyse sur l'électrode de travail. La membrane d'électrodialyse est déposée entre la plaque d'acier inoxydable ou de nickel et le joint torique (Figure 19).



**Figure 19 : Montage de l'électrode de travail : schéma du montage décomposé : Montage 4.**

## 2) Montage 5 : spécifique pour les solutions visqueuses :

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un montage classique à trois électrodes. L'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence sont trois plaques de même matériaux, en nickel de 1 cm<sup>2</sup> (épaisseur 2 mm, GoodFellow) ou en acier inoxydable 304 L (épaisseur 1 mm, GoodFellow).

La surface géométrique exposée de chaque électrode est de 0,5 cm<sup>2</sup>. Elles sont fixées par des tiges en acier inoxydable. Les faces externes de l'électrode de travail et de la contre électrode sont isolées électrochimiquement à l'aide de scotch électrochimique ou de vernis non électroactif. Les électrodes sont placées de façon à ce que leurs faces soient parallèles et équidistantes (Figure 20), 2 cm entre chacune des électrodes. Ce montage a été mis en place afin de pouvoir simplement relier les données expérimentales à un modèle physique décrit au Chapitre 4.

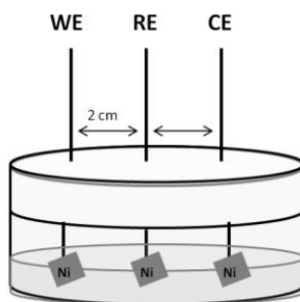


Figure 20 : Schéma du montage à trois électrodes de nickel (ou acier) dans une solution de NaCl à 120 mmol.L<sup>-1</sup> : Montage 5.

## III. Techniques expérimentales

### 1) Electrochimiques

#### a) Mesures électrochimique en présence de membranes.

Pour réaliser ces mesures nous avons travaillé avec le potentiostat Princeton Applied Research Inc VersaStat<sup>TM</sup> et le logiciel Ec-Lab. En utilisant le **Montage 1** (pour les dépôts électrochimiques voir ci-dessous les conditions de dépôt) et le **Montage 4** pour l'application des membranes d'électrodialyse sur l'électrode.

Nous avons ainsi réalisé des voltampérométries cycliques de 0 V/OCP à 1 V/ECS à 100 mV/s. Et aux moins 3 cycles ont été réalisés.

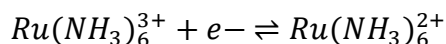
## b) Electro-dépôt

Les dépôts électrochimiques ont été réalisés à l'aide du **Montage 1** et d'un potentiostat Princeton Applied Research Inc VersaStat<sup>TM</sup> et du logiciel Ec-Lab.

Le dépôt des membranes est réalisé comme suit :

1. Dépôt électrochimique (ou chimique pour le Nafion<sup>TM</sup>) de la membrane sur l'électrode de nickel (conditions du dépôt différentes selon les molécules, (voir détails Tableau 9)
2. Caractérisation de la présence de la membrane sur l'électrode de nickel dans la solution de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> à 5 mmol.L<sup>-1</sup> (PBS) par voltampérométrie cyclique à 50 mV.s<sup>-1</sup>, (2 cycles, de -0,8 V/ECS à 0,1 V/ECS) et comparaison avec la voltampérométrie cyclique réalisée sur électrode de nickel dans une solution de ruthénium. Dans les trois cas, on s'assure que la membrane est couvrante par absence de pic d'oxydation et de réduction lors d'un cycle électrochimique.

La réaction à l'électrode est la suivante :



3. Ensuite une voltampérométrie cyclique à 100 mV.s<sup>-1</sup>, (2 cycles, de 0 V/OCP à 1 V/ECS) est effectuée dans une solution de NaCl sur une électrode nickel/membrane et elle est comparée à une voltampérométrie cyclique effectuée sur une électrode de nickel non modifiée.
4. Finalement, la présence de la membrane à l'électrode après son passage dans la solution de NaCl est vérifiée en effectuant une caractérisation dans la solution de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>.

Le Tableau 10 décrit le type de dépôt effectué pour chacune d'entre elle.

**Tableau 10 : Molécules utilisées pour le dépôt électrochimiques (EC) et chimiques (C) de membrane (CA : chronoampérométrie ; CV : voltampérogramme cyclique ; CP : chronopotentiométrie).**

Molécules	Type de dépôt	Epaisseur estimée du dépôt
Phénol (Sigma Aldrich, pureté $\geq 98\%$ )	(EC) $\rightarrow$ CV : 25 mV/s, 6 cycles, de 0 V/OCP à 1,2 V/ECS	$\sim 1$ nm [52]
Eugénol (Sigma Aldrich, pureté 99%)	(EC) $\rightarrow$ CV 50 mV/s, 5 cycles 0 V/OCP à 0,4 V/ECS	$\sim 1$ nm [53]
Nitrobenzène de diazonium (Sigma Aldrich, pureté $\geq 97\%$ )	(EC) $\rightarrow$ CV 25 mV/s, 10 cycles, de 0 V/OCP à -1,5 V/ECS sous argon	$\sim 1$ nm [54]
Orthophénylène diamine (Sigma Aldrich, pureté $\geq 99.5\%$ )	(EC) $\rightarrow$ CA 20 min à 0,8 V/ECS EC $\rightarrow$ CV	$\sim 1$ nm [55]
Chitosan (Sigma Aldrich, Medium Molecular Weight)	(EC) $\rightarrow$ CP 20 min à -500 $\mu$ A	$\sim 1$ mm Dépend du temps de dépôt [56]
Nafion <sup>TM</sup> (Aldrich, 5 pds% dans alcool/ $H_2O$ )	(C) Physique/ adsorption Dépôt sur électrode et évaporation	Dépend de la quantité déposée

### c) Mesures de corrosion

Les mesures de corrosion ont été réalisées à l'aide du **Montage 2** classique à trois électrodes et d'un potentiostat Princeton Applied Research Inc Parstat 4000® (logiciel VersaStudio). Des voltampérométries cycliques sont réalisées de -1,4 V/ECS à  $0,1 + E_{piq}$  V/ECS puis un retour à -1,4 V/ECS ( $E_{piq}$  : le potentiel de piqûration qui varie selon la concentration en ions chlorure et le matériau d'électrode). La vitesse de balayage est de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### d) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées à l'aide du **Montage 3** et d'un potentiostat Princeton Applied Research Inc Parstat 4000® (logiciel VersaStudio). Avant d'effectuer les mesures d'impédance le potentiel à circuit ouvert 'OCP' est stabilisé durant 180 s.

Pour les différentes électrodes de travail, les paramètres de mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique sont identiques, à savoir :

- E : OCP
- Amplitude 10 mV
- 11 points /décade
- Fréquence 100 kHz à 10 mHz (en premier haute fréquence vers basse fréquence (HF→BF) et ensuite BF→HF et de nouveau HF→BF pour vérifier la stabilité du système pendant le temps de la mesure.

Le logiciel Zview a été utilisé pour la régression des diagrammes d'impédance.

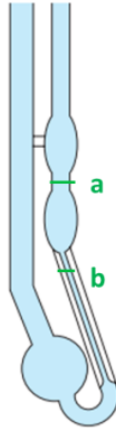
#### e) Mesures dans les solutions visqueuses.

Les mesures ont été réalisées à l'aide du **Montage 5**. Les résultats sur nickel ont été obtenus avec un potentiostat Princeton Applied Research Inc VersaStat™ et le logiciel Ec-Lab. Et les résultats obtenus sur acier inoxydable avec un potentiostat Princeton Applied Research Inc Parstat 4000® et le logiciel VersaStudio. Des voltampérométries sont effectuées de 1 V à 0 V/matériau d'électrode à 100 mV/s. Le potentiel de départ (1 V) est imposé durant une durée t qui sera précisée dans la partie expérimentale.

## 2) Viscosimètre

La viscosité de la solution est mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Cannon-Fenske. Le principe de ce viscosimètre est de mesurer le temps d'écoulement de la solution entre les points a et b représentés sur la Figure 21. On utilise ce viscosimètre dans un bain marie thermostaté à 30°C.





**Figure 21 : Viscosimètre Cannon-Fenske à routine [57].**

Une fois la durée mesurée, la viscosité cinématique ( $\nu$ -cSt) est déduite de l'équation 1 ([57], [58]).

$$\nu = C \cdot t \quad (1)$$

avec  $\nu$  : la viscosité cinématique en cSt ( $1\text{St} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ )

$C$  : constante donnée par le fournisseur en cSt/s

$t$  : durée de l'écoulement entre le point a et b en s

### 3) Densimètre

Le densimètre utilisé est un densimètre Anton Paar DMA 4100 (Figure 22), il permet de définir la masse volumique et la densité relative d'un échantillon de solution.



**Figure 22 : Photo du densimètre Anton Paar, (manuel technique).**

La masse volumique  $\rho$  d'un échantillon correspond à la masse divisée par le volume :

$$\rho = m/V \quad (2)$$

(avec  $m$  la masse en gramme et  $V$  le volume en  $\text{m}^3$ )

La densité relative ('d') d'un liquide est calculée en divisant la masse volumique d'un échantillon par la masse volumique d'eau pure à 20 °C :

$$'d' = \rho_{\text{échantillon}} / \rho_{\text{eau}} \quad (3)$$

Les valeurs de la masse volumique et de la densité relative dépendent fortement de la température.

L'échantillon est versé dans un tube en U de verre borosilicaté qui est électroniquement mis en oscillation à sa fréquence caractéristique. La fréquence caractéristique varie en fonction de la masse volumique de l'échantillon. La masse volumique de l'échantillon peut être mesurée par la détermination précise de la fréquence caractéristique et une conversion mathématique. Comme la valeur de la masse volumique dépend fortement de la température, la cellule de mesure doit être thermostatée avec précision, par effet Peltier.

Toutes les expériences ont été répliquées au moins trois fois.





# **Chapitre 3. Comportement électrochimique d'aciers inoxydables biocompatibles en milieu physiologique**

---

Dans ce chapitre, le comportement de différents aciers biocompatibles inoxydables, dans des solutions ayant des compositions en ions chlorure proches de celle de la sueur, a été étudié à pH physiologique. Deux types d'analyse ont été menés : comportement des matériaux biocompatibles à la corrosion par voltampérométrie linéaire et par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'objectif est d'identifier, en comparaison avec les résultats obtenus sur nickel et sur acier inoxydable le 304L, l'acier possédant les meilleures propriétés pour l'application Sudoscan<sup>TM</sup>, à savoir un acier sensible aux ions chlorure, aux surtensions les plus faibles possibles, et de coût modéré.

## **Partie 1 : Sensibilité aux ions chlorure de différents aciers inoxydables.**

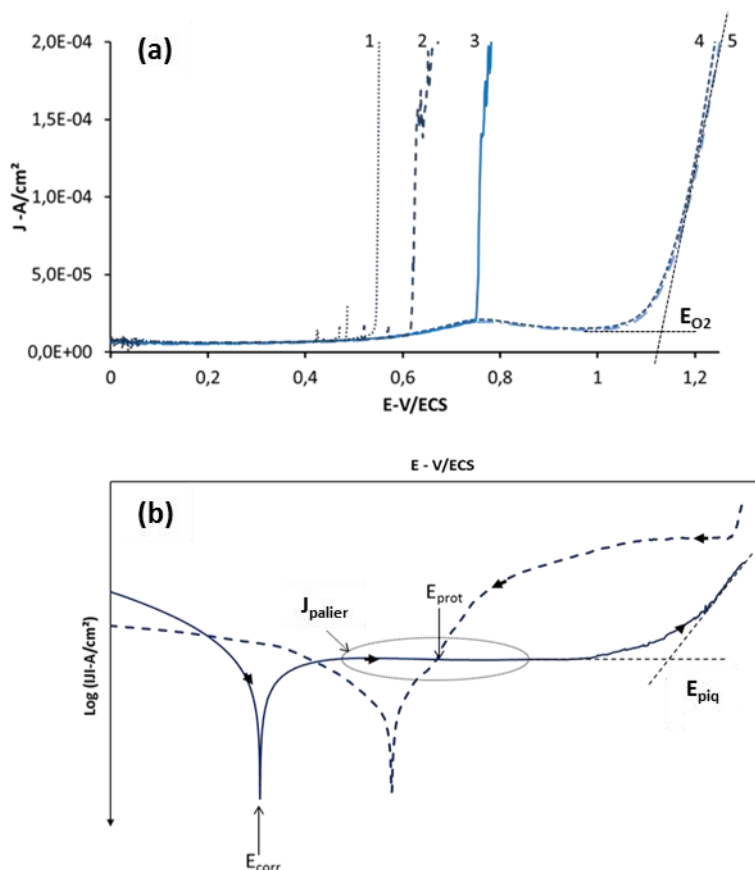
La corrosion de différentes électrodes a été étudiée dans des solutions à pH physiologique (pH = 7). L'électrode de nickel est utilisée comme matériau de référence (initialement utilisée par la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>). Quatre aciers inoxydables biocompatibles sont ainsi testés : 304L, 430, 430T et D2205. L'acier inoxydable 304L est actuellement utilisé comme matériau d'électrode pour la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>. Cette étude est l'une des rares décrivant le comportement à la corrosion d'aciers inoxydables dans des milieux dit « doux » c'est-à-dire avec une faible concentration en NaCl ( $\leq 120 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et à pH physiologique (pH = 7). En effet, les études de corrosion sur les aciers inoxydables ont été principalement réalisées dans les solutions fortement alcalines ( $10 < \text{pH} < 13,5$ ) [28] ou acides, avec l'utilisation de fortes concentrations (jusqu'à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en NaCl [29], [30]. L'acier inoxydable duplex D2205 est

l'un des plus étudiés, pour substituer AISI 316L dans des applications biomédicales [27][40][41][43]. La corrosion de l'acier inoxydable 304L a été largement étudié, mais surtout dans des milieux acides ou alcalins [32][33][59]. Enfin, peu de données existent sur la corrosion de l'acier inoxydable 430.

## **I. Résultats et discussions :**

Tout d'abord, nous avons montré l'influence de la variation de la concentration en chlorure, sur l'acier 304L, et les courbes typiques de polarisation obtenues (Figure 23).

La Figure 23.a décrit la variation des courbes de polarisation en fonction de la concentration en ions chlorure pour l'acier inoxydable 304L. En absence d'ions chlorure (courbe 5), l'allure de la courbe présente deux caractéristiques principales : un pic d'oxydation autour de 0,75 V qui correspond à un processus de passivation secondaire accompagné d'une réorganisation de la couche passive conduisant à une nouvelle couche passive avec des propriétés protectrices. Le second processus à 1,1 V est lié à l'oxydation de l'eau en dioxygène ( $E_{O_2}$ ). Une autre courbe de polarisation menée en présence d'une faible quantité d'ions chlorure (5 mmol.L<sup>-1</sup> courbe 4) donne une allure similaire à celle obtenue en l'absence d'ions chlorure. On peut donc déduire que la quantité d'ions chlorure est trop faible pour que l'électrode soit sensible à cette composition ( $[Cl^-] < 5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Cependant, quand la concentration en ions chlorure augmente (courbe 3, proche de la valeur inférieure contenue dans la sueur : 36 mmol.L<sup>-1</sup>), une nette augmentation de la densité de courant est observée à un potentiel plus faible que le potentiel d'oxydation de l'eau, cette augmentation étant attribuée au processus de corrosion par piqûre. La piqûration apparaît à 0,75 V au niveau du processus de passivation secondaire de la couche passive, ce qui indique que la couche passive développée est sensible à la corrosion par piqûre. On peut également observer que lorsque la concentration en ions chlorure augmente (de 60 mmol.L<sup>-1</sup> à 120 mmol.L<sup>-1</sup> courbes 2 et 1 respectivement) la valeur du potentiel de piqûration ( $E_{piq}$ ) diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorure.



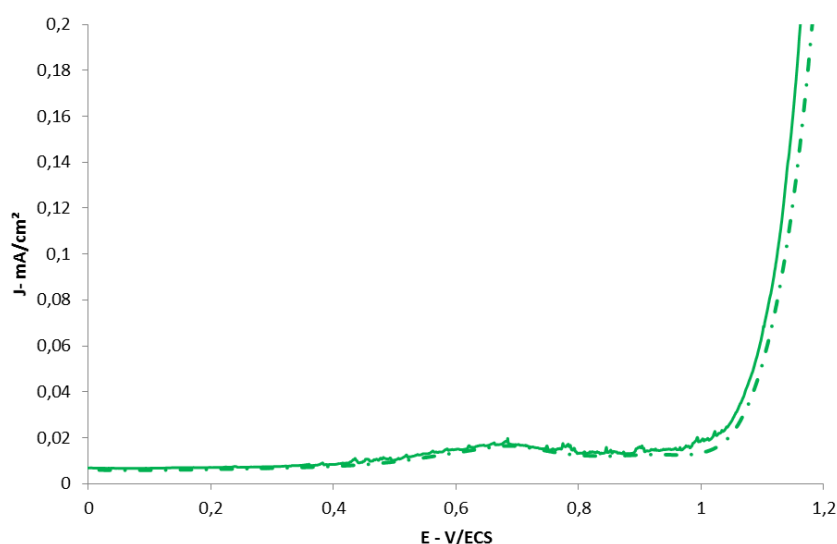
**Figure 23 : (a) Evolution des courbes de polarisation obtenues sur acier inoxydable 304L dans NaCl : (1) 120 mmol.L<sup>-1</sup> ; (2) 60 mmol.L<sup>-1</sup> ; (3) 36 mmol.L<sup>-1</sup> ; (4) 5 mmol.L<sup>-1</sup> ; (5) 0 mmol.L<sup>-1</sup> à balayage aller à 1 mV.s<sup>-1</sup> ; (b) courbe de polarisation sur un acier inoxydable austénitiques en présence de 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl, trait plein : balayage aller, pointillés : balayage retour, 1 mV.s<sup>-1</sup>.**

La Figure 23.b représente le logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel :  $E = f(\log J)$ , qui permet de déterminer, plus facilement les paramètres caractéristiques de corrosion :

- le potentiel de corrosion ou d'abandon ( $E_{\text{corr}}$ ) ;
- le palier de passivation ( $J_{\text{palier}}$ ) ;
- le potentiel de piqûration ( $E_{\text{piq}}$ ) ;
- le potentiel de protection ou repassivation ( $E_{\text{prot}}$ ).

Des expériences similaires ont été réalisées avec les différents aciers inoxydables. L'acier inoxydable ferritique 430T présente des valeurs de  $E_{\text{piq}}$  faibles à 120 mmol.L<sup>-1</sup> (0,3 V/ECS) ce qui indique la haute sensibilité de cet acier inoxydable. Cependant, les valeurs de  $E_{\text{piq}}$  présentent une forte dispersion (de l'ordre de  $\pm 300$  mV), ce qui rend cet acier impropre à

l'usage pour le capteur biomédical. Les tests électrochimiques réalisés sur l'acier duplex D2205, en absence ou en présence d'ions chlorure ne montrent pas de processus de corrosion par piqûre, quelle que soit la concentration en chlorure utilisée (dans la gamme de concentration de la sueur) (Figure 24). L'acier D2205 n'est donc pas adapté à la technologie car il n'est pas sensible aux ions chlorure dans la gamme visée.



**Figure 24 : Courbes de polarisation obtenues dans une solution carbonatée à pH 7 sur acier inoxydable duplex D2205 dans 120 mmol.L<sup>-1</sup> : trait plein et 0 mmol.L<sup>-1</sup> : pointillé.**

De ce fait, seul le résumé des paramètres de corrosion du nickel (utilisé comme matériau de référence), AISI 304L et AISI 430 est présenté dans le Tableau 11. Il présente les valeurs des potentiels de piqûration obtenues en fonction de la concentration en ions chlorure. Les valeurs des potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) sont très proches aux deux concentrations ( $\approx -0,3$  V/ECS), quel que soit le matériau d'électrode. Pour les trois matériaux, la valeur du potentiel de piqûration diminue avec l'augmentation de la concentration en ions chlorure.



**Tableau 11 : Valeurs de  $E_{\text{corr}}$ ,  $J_{\text{palier}}$  et  $E_{\text{piq}}$  sur Ni, AISI 304L, AISI 430 dans un tampon carbonate (pH=7, à 25°C) dans 36 et 120 mmol.L<sup>-1</sup> en NaCl (valeurs moyennes).**

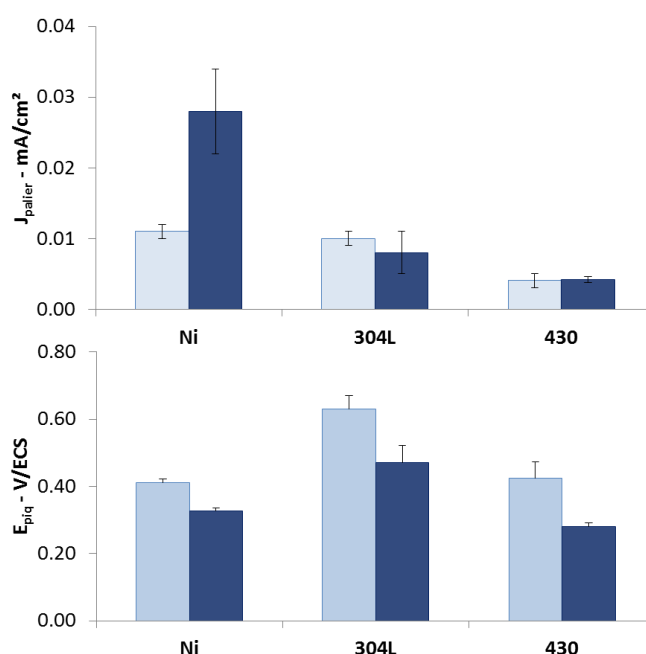
Matériaux	Concentration NaCl (mmol.L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (V/SCE)	$J_{\text{palier}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{\text{piq}}$ (V/SCE)
Ni	36	-0,24 ± 0,02	0,011 ± 0,001	0,41 ± 0,01
	120	-0,25 ± 0,01	0,028 ± 0,006	0,33 ± 0,01
304L	36	-0,26 ± 0,02	0,011 ± 0,001	0,63 ± 0,02
	120	-0,29 ± 0,04	0,008 ± 0,003	0,47 ± 0,03
430	36	-0,36 ± 0,01	0,004 ± 0,001	0,42 ± 0,01
	120	-0,34 ± 0,03	0,004 ± 0,001	0,28 ± 0,03

L'histogramme sur la Figure 25 montre la variation de la densité de courant de plateau de passivation,  $J_{\text{palier}}$  et du potentiel de piqûration,  $E_{\text{piq}}$  en fonction des matériaux d'électrode et de la concentration en ions chlorure ( $E_{\text{corr}}$  n'a pas été représenté, car aucune variation significative n'a été observée dans la gamme de concentrations étudiée).

La densité de courant de plateau de passivation ( $J_{\text{palier}}$ ) à 36 mmol.L<sup>-1</sup> en chlorure est inférieure à celle observée dans la solution avec du NaCl 120 mmol.L<sup>-1</sup> sur le nickel. Une densité de courant de plateau  $J_{\text{palier}}$  inférieure indique que la couche passive est plus protectrice. On peut noter que la densité de courant de plateau de passivation obtenue sur les aciers inoxydables (AISI 304L et AISI 430) est presque identique aux deux concentrations 36 et 120 mmol.L<sup>-1</sup> en NaCl. On note que  $J_{\text{palier}}$  (Figure 25.a) est plus faible sur les aciers inoxydables que sur le nickel, ce qui montre que la couche passive est plus protectrice sur les aciers inoxydables que sur le nickel pur dans les conditions expérimentales de cette étude.

Les résultats concernant le potentiel de piqûration,  $E_{\text{piq}}$  sont résumés sur la Figure 25.b. Nous constatons que  $E_{\text{piq}}$  diminue avec l'augmentation de la concentration en NaCl quel que soit le matériau de l'électrode. Étant donné que les alliages montrent à peu près la même valeur de potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$ , une valeur plus élevée de  $E_{\text{piq}}$  indique une plus grande résistance

à la corrosion par piqûres. En effet, comme attendu, le potentiel de piqûration diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorure. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature sur la corrosion d'acier inoxydable ayant de faibles teneurs en nickel [32]. Plusieurs études ont également montré que l'écart entre le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration diminue avec l'addition de chlorure [18], [30], [32]. La valeur de  $E_{piq}$  dépend de la composition chimique de l'échantillon. Les plus grandes valeurs de  $E_{piq}$  à  $120 \text{ mmol.L}^{-1}$  et  $36 \text{ mmol.L}^{-1}$  de NaCl ont été obtenues avec AISI 304 L et la plus petite avec AISI 430. L'acier 430 ne contient pas de nickel contrairement à l'acier 304L. Il est à noter que l'échantillon avec la couche passive la plus résistante est AISI 430, mais il est le moins résistant à la corrosion par piqûres.



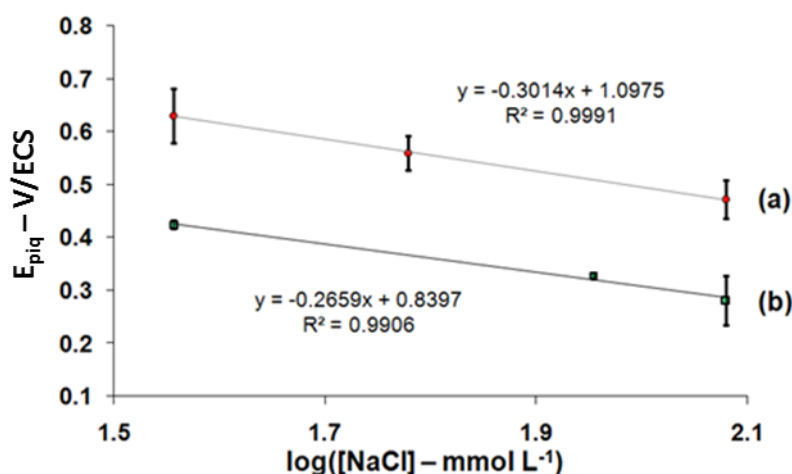
**Figure 25 : Histogramme représentant la variation de  $J_{pallier}$  et  $E_{piq}$  en fonction du matériau et de la concentration en ions chlorure ; bleu foncé :  $120 \text{ mmol.L}^{-1}$  ; bleu clair :  $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ .**

Dans la littérature, il est généralement accepté que, pour un matériau donné,  $E_{piq}$  en présence d'un halogénure (par exemple l'ion chlorure) évolue en fonction de la concentration en halogénure ( $[X]$ ), selon l'équation suivante:

$$E_{piq} = A + B \cdot \log([X]) \quad [18]$$

où A et B sont des constantes qui varient en fonction de la composition de l'acier inoxydable [11].

Afin de vérifier si une telle corrélation existe pour les aciers testés, l'étude de la variation de  $E_{piq}$  en fonction de la concentration en ions chlorure (36 à 120 mmol.L<sup>-1</sup>) sur les aciers inoxydables 304L et 430 a été réalisée. La Figure 26 montre l'évolution du potentiel de piqûration en fonction du logarithme de la concentration en ions chlorure. Ces résultats confirment la linéarité de  $E_{piq}$  en fonction de  $\log([Cl^-])$  pour les deux aciers inoxydables. Les pentes des droites sont sensiblement identiques, ce qui montre que l'acier inoxydable 430 est aussi sensible que l'acier inoxydable 304L. Cependant l'ordonnée à l'origine obtenue sur acier inoxydable 430 est inférieure à celle obtenue sur acier inoxydable 304L. Cet acier est donc sensible plus rapidement à la composition en ions chlorure (*i.e.* à des potentiels plus faibles).



**Figure 26 : Potentiel de piqûration ( $E_{piq}$ ) en fonction du logarithme de la concentration en chlorure (a) AISI 304L, (b) AISI 430 (pH 7, 25 °C).**

Le Tableau 12 résume les paramètres qui ont été choisis pour analyser le comportement de l'AISI 430 comme matériau de substitution potentiel de 304L. Ces différents paramètres sont :

- la différence entre  $E_{piq}([Cl^-] = 36 \text{ mmol.L}^{-1})$  et  $E_{corr}$  ;
- la variation de  $E_{piq}$  en fonction de la concentration en ions chlorure ;
- la différence entre le potentiel d'évolution de l'oxygène ( $E_{O_2}$ ) et le potentiel de piqûration (à 36 mmol.L<sup>-1</sup> en ions chlorure).

L'acier inoxydable 430 possède une plus grande différence  $E_{O_2} - E_{piq}$  et une plus petite différence  $E_{piq} - E_{corr}$  en comparaison avec les valeurs obtenues sur AISI 304L. Le comportement de l'acier inoxydable 430 est donc intéressant pour l'application Sudoscan<sup>TM</sup> car il est sensible au processus de corrosion par piqûre plus rapidement que l'acier inoxydable

304L. En effet, l'acier inoxydable 430 possède de plus faibles potentiels de piqûres aux deux concentrations de NaCl. Cela signifie également qu'une énergie plus faible est nécessaire pour détecter les ions chlorure en utilisant l'acier inoxydable 430. Ce matériau peut donc potentiellement être utilisé pour détecter les ions chlorure à la place de l'acier 304L. De plus l'acier inoxydable 430 ne contient pas de nickel et est donc de ce fait moins cher que l'acier inoxydable 304L et pourrait être intéressant d'un point de vue biomédical en tant que matériau « sans nickel » ou « *nickel free* ».

**Tableau 12 : Comparaison des aciers inoxydables 304L et 430 en milieu physiologique (pH = 7).**

Aciers inoxydables	[NaCl] (mmol.L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$ (V)	Sensibilité $ \Delta E / \Delta \log(\text{Cl}) $ (V/mM)	$E_{\text{O}_2} - E_{\text{pit}}$ (V)
304L	120	0,52 ± 0,05	0,39 ± 0,05	/
	36	0,61 ± 0,02		0,39 ± 0,02
430	120	0,49 ± 0,04	0,34 ± 0,04	/
	36	0,67 ± 0,1		0,33 ± 0,2

Cette étude du comportement à la corrosion de plusieurs aciers biocompatibles à pH physiologique permet de confirmer que l'acier inoxydable 430 est un matériau de choix pour servir d'électrode dans le dispositif Sudoscan<sup>TM</sup>.

## II. Conclusions

Pour conclure, nos résultats montrent que l'acier 430T est très sensible aux ions chlorure mais il est difficile de reproduire les résultats obtenus. Ceci est probablement dû à sa haute sensibilité et à son état de surface non contrôlé (on rappelle ici que les électrodes ne sont pas polies). L'acier duplex D2205 n'est pas sensible à la variation en ions chlorure dans la gamme de concentration choisie et ne peut donc pas être utilisé pour la technologie. Les aciers inoxydables 430 et 304L sont sensibles aux variations de chlorure, sachant que l'acier inoxydable 430 est sensible aux ions chlorure à des potentiels inférieurs par rapport à ceux obtenus avec l'acier inoxydable 304L. L'acier 430 est moins cher que le 304L car exempt de

nickel. Ainsi, parmi les matériaux étudiés, le meilleur substitut semble être AISI 430 pour lequel nous avons vérifié la bonne linéarité entre la valeur du potentiel de piqûration et de la concentration de NaCl, dans une gamme correspondant à celle trouvée dans la sueur. Ceci devra être confirmé par les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et ensuite par des manipulations dans des conditions plus proches de celle de la technologie (*cf* Chapitre 4). Les différents comportements obtenus peuvent être liés à la différence de structure et d'homogénéité des aciers : les aciers 430 et 430T sont de la famille des aciers inoxydables ferritiques et ont donc la même structure, alors que le 304L est un acier austénitique et le D2205 est un acier inoxydable duplex.

Il est à noter que ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *Electroanalysis* sous l'intitulé : « Corrosion behavior of biocompatible stainless steels in physiological medium for non-invasive diagnosis of small fiber neuropathies applications » (DOI: 10.1002/elan.201500307) [60].

## **Partie 2 : Etude du comportement des aciers inoxydables par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).**

### **I. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique**

L'impédance est une grandeur définie en chaque point d'une courbe de polarisation  $I(E)$  par le rapport de la tension sur le courant, ou encore par l'inverse de la pente de la courbe  $I(E)$  en un point de fonctionnement donné. L'**Annexe 1** rappelle le principe général de l'impédance avec l'utilisation que l'on peut faire des diagrammes de Nyquist (détermination de paramètres comme la résistance d'électrolyte) et à partir des diagrammes de Bode (les paramètres nous donnent des informations sur le nombre de mécanismes mis en jeu). Pour réaliser un diagramme d'impédance il est nécessaire de se trouver dans un domaine de linéarité, c'est-à-dire que l'amplitude du signal sinusoïdal appliqué doit être suffisamment faible pour respecter la linéarité du système autour du point de fonctionnement, tout en restant suffisamment élevée pour faciliter la mesure du signal de sortie. Si on se réfère à la littérature, l'amplitude utilisée le plus souvent est de 10 mV [32], [41], [50], [61]. De plus, le système doit être stable au

moins pendant la durée de la mesure, ce qui permet de préciser la gamme de fréquences à balayer. Dans la littérature les basses fréquences pour l'impédance en solution sur des électrodes de nickel ou d'aciers inoxydables varient entre 3 mHz [62] et 10 mHz . Notons que 10 mHz est la basse fréquence la plus utilisée dans la littérature ([28], [32], [38], [63]). Pour ce qui est des hautes fréquences, elles varient entre 1 kHz [63] et 100kHz [28], [32], [64].

Ainsi, d'après la littérature et nos premières expériences, nous avons choisi comme paramètres de mesure : une amplitude de 10 mV, un balayage en fréquence de 100 kHz à 10 mHz, au potentiel d'abandon et avec 11 points par décade.

## **II. Résultats et discussions.**

### **1) Préambule**

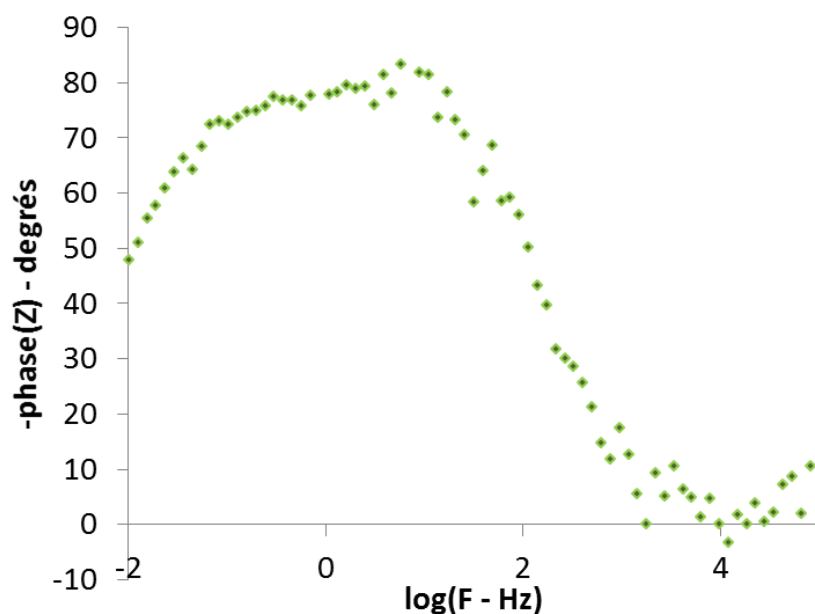
Associer la spectroscopie d'impédance électrochimique aux techniques précédemment utilisées a pour objectif de compléter l'étude de la sensibilité des aciers, tout en mettant en évidence des mécanismes réactionnels. Nous avions initialement prévu de nous placer en chaque point des courbes stationnaires, mais nous avons été confrontés à des difficultés expérimentales qui nous ont conduits à réviser cette stratégie.

Ainsi, dans cette partie, nous exposerons dans un premier temps les difficultés rencontrées puis les résultats de l'étude menée.

Comme nous l'avons décrit précédemment, les paramètres de la technique sont :

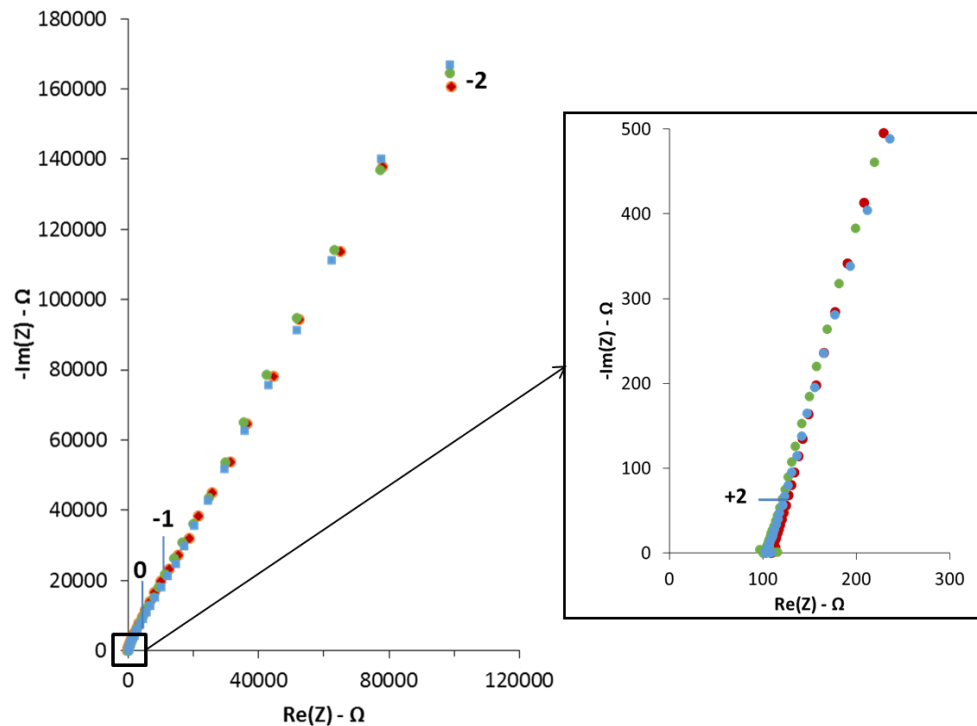
- La gamme de fréquences, déterminée par les conditions de stabilité du système
- L'amplitude du signal alternatif, dans le respect de la linéarité du système
- Le potentiel continu imposé, fonction du point de fonctionnement étudié.

Les premiers diagrammes enregistrés à l'aide d'un Potentiostat VSP (Biologic Science Instruments) présentent une forte dispersion aux plus hautes fréquences de mesure, mais également aux plus basses (Figure 27).



**Figure 27 : Exemple d'un diagramme de Bode réalisé sur acier inoxydable 304L dans 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl pH 7 (potentiostat VSP Biologic Science Instruments).**

Nous avons associé ces dispersions à la faible durée de stabilité du système et ce malgré une recherche d'optimisation des paramètres de mesure. Finalement le changement d'instrument (utilisation de Princeton Applied Research Inc Parstat 4000®) a permis d'améliorer la qualité des diagrammes dans une gamme de fréquences plus étroite : 100 kHz à 10 mHz, tout en vérifiant la stabilité du système (un aller-retour en fréquence suivi d'un balayage haute fréquence - basse fréquence), comme illustré sur la Figure 28.



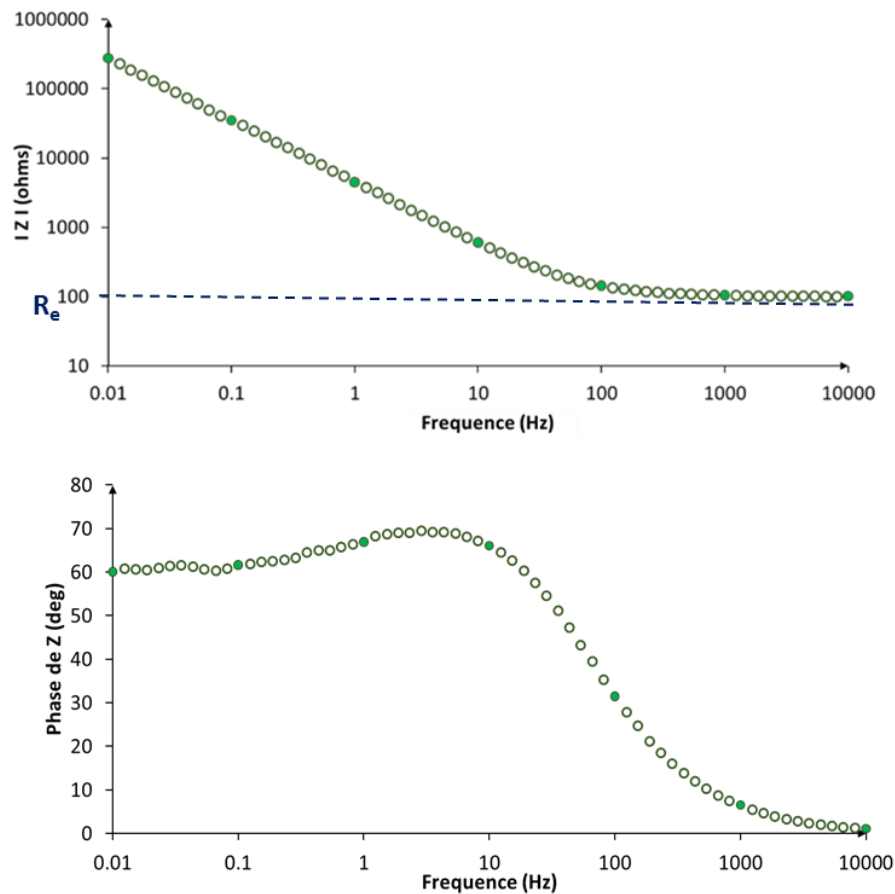
**Figure 28 : Diagramme de Nyquist représentant la stabilité du système : (rouge) aller HF → BF ; (vert) retour BF → HF ; (bleu) HF → BF, amplitude : 10 mV,  $10^{-2}$  Hz à  $10^6$  Hz.**

Après avoir vérifié la stabilité et la linéarité du système, il est donc possible d'analyser les diagrammes.

## 2) Exploitation des différents diagrammes de spectroscopie d'impédance.

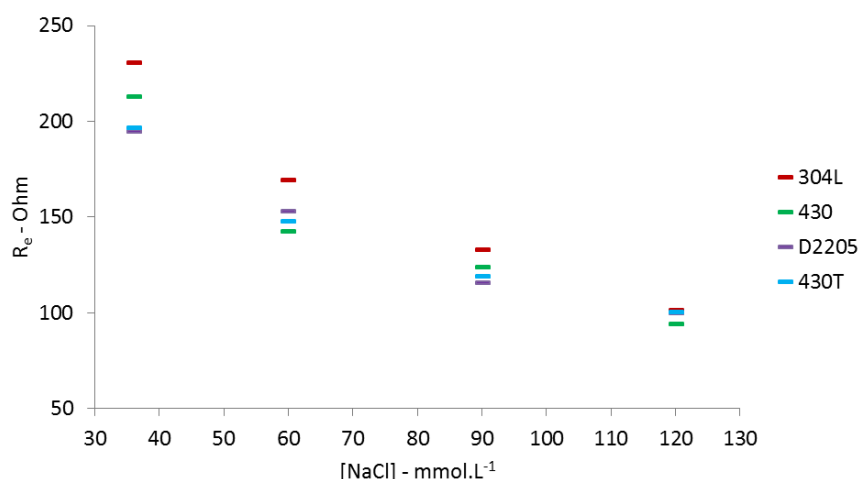
Dans un premier temps, nous avons mesuré la résistance de l'électrolyte pour différentes concentrations en chlorure (de 36 à 120 mmol.L<sup>-1</sup>), avec les quatre nuances d'acier. Pour ce faire, nous avons relevé la valeur de l'intersection de l'axe des réels avec le diagramme de Nyquist, aux plus hautes fréquences de mesure. Cette valeur est corrélée à la lecture faite sur le diagramme de Bode comme illustré sur la Figure 29. Pour des fréquences de signal supérieures à 800 Hz, la phase est nulle et le module d'impédance constant, ce qui est caractéristique d'une résistance pure.





**Figure 29 : Exemple d'un diagramme de Bode obtenu sur acier inoxydable 304L dans 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl à pH 7 : Détermination de la résistance d'électrolyte  $R_e$ .**

La Figure 30 regroupe les variations de la résistance d'électrolyte. Comme attendu, la résistance diminue lorsque la concentration en chlorure est accrue, et ce, quel que soit l'acier inoxydable considéré. Par ailleurs, nous pouvons considérer que la résistance mesurée est indépendante de l'acier utilisé, en se référant à la faible dispersion des données autour de la valeur moyenne, comme montré dans le Tableau 13. Dans ce même tableau, nous avons reporté les conductivités associées, calculées à partir de  $R_e$ , à l'aide de l'équation (4) adaptée à la configuration électrochimique de notre étude.



**Figure 30 : Variation de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ) en fonction de la concentration en chlorure de sodium sur les aciers inoxydables : 304L (rouge) ; 430 (vert) ; 430T (bleu) ; D2205 (violet).**

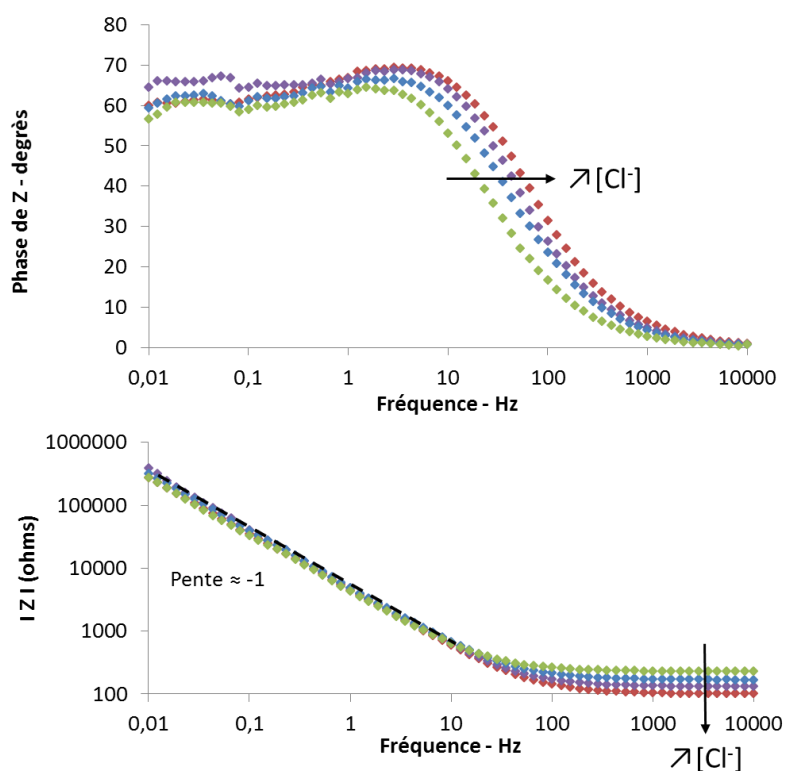
$$\sigma = 1 / (4 * R_e * r) \quad (4)$$

avec  $\sigma$  la conductivité en  $S.cm^{-1}$   
 $R_e$  : la résistance d'électrolyte en Ohm  
 $r$  : le rayon de l'électrode de travail en cm (0,35 cm)

**Tableau 13 : Tableau des valeurs moyennes de la résistance d'électrolyte obtenues à une concentration donnée sur les différents aciers inoxydables et valeurs de la conductivité ionique de la solution calculées à partir de l'équation 4.**

[NaCl] – mmol.L <sup>-1</sup>	Valeurs moyennes $R_e - \Omega$	$\sigma - mS.cm^{-1}$
36	$209 \pm 13$	$3,42 \pm 0,22$
60	$153 \pm 8$	$4,67 \pm 0,26$
90	$123 \pm 6$	$5,81 \pm 0,27$
120	$99 \pm 2$	$7,20 \pm 0,14$

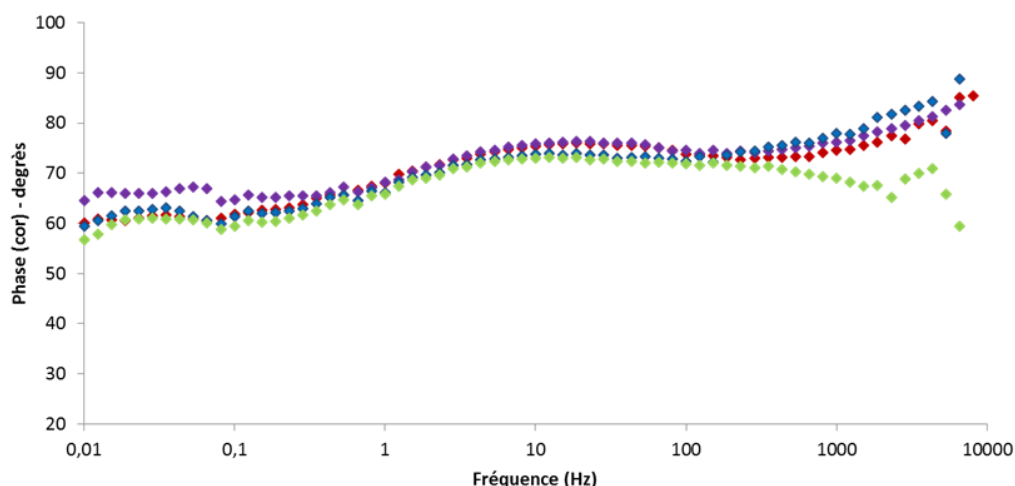
Pour la partie du diagramme dite « basse fréquence », c'est-à-dire pour les fréquences inférieures à 100 Hz, l'analyse est beaucoup plus complexe. Néanmoins, pour toutes les conditions de concentration et d'aciers, les diagrammes d'impédance ont tous la même allure et les distributions en fréquence sont très proches. La superposition des diagrammes dans le cas du 304L est illustrée sur la Figure 31 pour les 4 concentrations.



**Figure 31 : Diagrammes de Bode obtenus sur acier inoxydable 304L dans des solutions à pH 7 contenant différentes concentrations en NaCl : 120 mmol.L<sup>-1</sup> (rouge) ; 90 mmol.L<sup>-1</sup> (violet) ; 60 mmol.L<sup>-1</sup> (bleu) ; 36 mmol.L<sup>-1</sup> (verte).**

Dans le cas du module, les variations sont très faibles pour les fréquences inférieures à 10 Hz, et la pente est de l'ordre de -0,88. A haute fréquence, c'est donc la résistance de l'électrolyte qui est affectée comme décrit précédemment. Concernant l'évolution de la phase de Z, nous pouvons noter à la fois une augmentation de la phase avec la concentration et un déplacement des diagrammes vers les hautes fréquences.

Pour approfondir l'origine de ces décalages avec la concentration, nous avons isolé la partie basse fréquence en soustrayant la résistance d'électrolyte  $R_e$  de l'ensemble du diagramme. Il s'avère que la phase est modifiée également comme illustré sur la Figure 32. Le fait de soustraire la résistance d'électrolyte nous permet de mieux voir les phénomènes/mécanisme mis en jeu à l'électrode.



**Figure 32 : Diagrammes de Bode corrigés obtenus sur acier inoxydable 304L dans des solutions pH 7 contenant différentes concentrations en NaCl : 120 mmol.L<sup>-1</sup> (rouge) ; 90 mmol.L<sup>-1</sup> (violet) ; 60 mmol.L<sup>-1</sup> (bleu) ; 36 mmol.L<sup>-1</sup> (verte).**

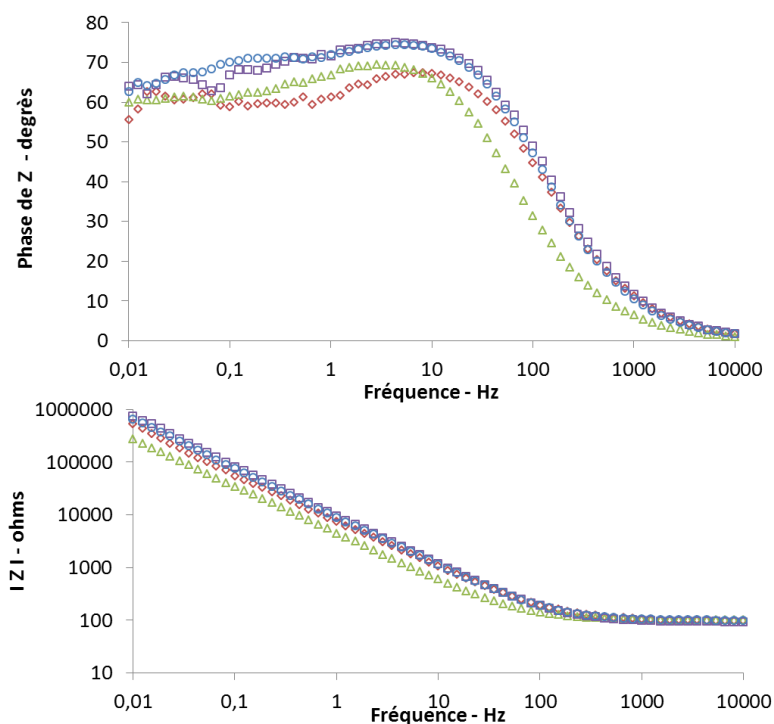
Au-delà, pour la partie basse fréquence que nous cherchons à mieux identifier, la concentration en ions chlorure ne la modifie pas. Il n'est pas aisé de « fitter » les diagrammes à l'aide de circuit électrique équivalent car il s'avère que les variations de phase n'étant pas monotones, cela devrait signifier plus de contributions que celle reportée dans la littérature (Fajardo *et coll*)[32]. Nous discutons ces approches dans la suite du manuscrit.

La deuxième étude a été réalisée à une concentration donnée de chlorure de sodium (120 mmol.L<sup>-1</sup>) sur les différents aciers inoxydables (304L, 430, 430T et D2205).

La représentation des diagrammes de Bode nous permet dans un premier temps de dire que les aciers 430 et 430T ont le même comportement puisque les deux diagrammes obtenus se superposent (Figure 33). Ils se détachent des deux autres aciers inoxydables, avec une phase supérieure. Cela peut être lié à la différence de structure et d'homogénéité des aciers : les aciers 430 et 430T sont de la famille des aciers inoxydables ferritiques et ont donc la même structure, alors que le 304L est un acier austénitique et le D2205 est un acier inoxydable duplex.

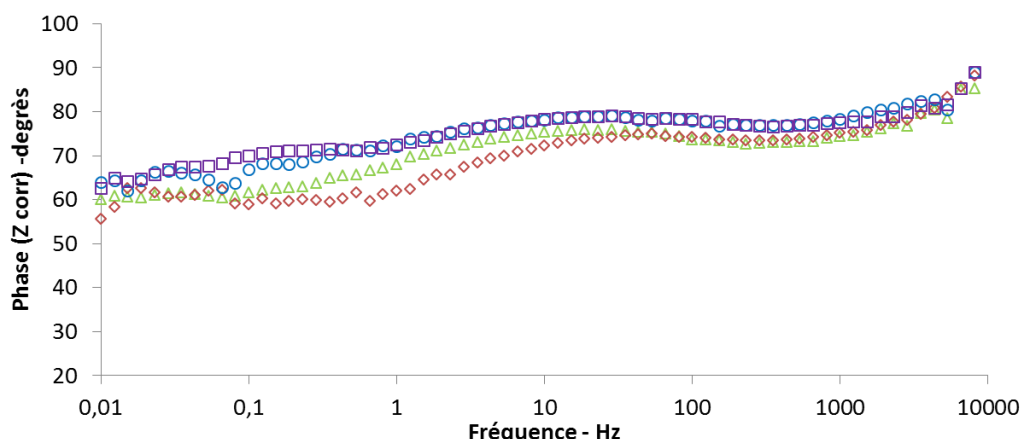
Concernant les variations du module de Z en fonction de la fréquence, la Figure 33 met en évidence que la partie haute fréquence n'est pas affectée par le changement de composition de l'acier, alors que pour les fréquences inférieures à 10 Hz, les pentes et les modules sont légèrement différents : les pentes restent néanmoins proches de -1 ; elles sont comprises entre

-0,88 et -0,93, ce qui implique que le circuit équivalent devrait être le même pour tous les aciers inoxydables. Seules les valeurs des paramètres changeraient.



**Figure 33 : Diagrammes de Bode obtenus dans une solution de NaCl à 120 mmol.L<sup>-1</sup> à pH 7 sur différents aciers inoxydables : 304L (triangles verts) ; 430 (ronds bleus) ; 430T (carrés violets) ; D2205 (losanges rouges).**

Le graphique montrant la phase de Z corrigée confirme que les aciers inoxydables 430 et 430T ont le même comportement alors que la phase associée aux deux autres aciers est bien inférieure (Figure 34).



**Figure 34 : Diagrammes de Bode corrigés obtenus dans une solution de NaCl à 120 mmol.L<sup>-1</sup> à pH 7 sur différents aciers inoxydables : 304L (triangles verts) ; 430 (ronds bleus) ; 430T (carrés violets) ; D2205 (losanges rouges).**

Les différences liées à la nature des aciers (Figure 34) sont bien plus marquées que celles observées pour un acier donné en fonction de la concentration (Figure 32). Ainsi, cela met en évidence le rôle de la nature de l'interface sur le comportement du système et, en particulier, de l'éventuelle formation d'une couche d'oxyde sur le métal dans le milieu chlorure pouvant modifier la sensibilité des électrodes. Nous avons donc essayé de modéliser ces phénomènes.

### 3) Discussion.

Il est important de rappeler que les mesures précédemment décrites ont été acquises au potentiel à circuit ouvert (OCP). L'OCP est aussi appelé potentiel de corrosion pour lequel, par définition, il y a égalité entre les courants continus résultants sur les branches anodique et cathodique (Equation 5). Nous avons mentionné également, que pour un potentiel sinusoïdal appliqué il résulte un courant sinusoïdal, avec un rapport entre ces deux grandeurs égal à l'impédance du système complet. Ainsi, le courant sinusoïdal mesuré sur l'ensemble du système est la somme des deux courants sinusoïdaux relatifs aux compartiments anodique et cathodique (Equation 6). En découle l'expression de l'admittance du système (inverse de l'impédance), comme étant la somme de l'admittance relative aux phénomènes anodique et cathodique (Equations 7 et 8) :

$$i_a = i_c \quad (5) ;$$

(avec  $i$  le courant en continu ; les indices  $a$  et  $c$  se rapportant aux branches anodique et cathodique respectivement)

$$\tilde{I}_{\text{total}} = \tilde{I}_a + \tilde{I}_c \quad (6) ;$$

(avec  $\tilde{I}$  le courant alternatif, et les indices a et c correspondant aux compartiments anodique et cathodique respectivement)

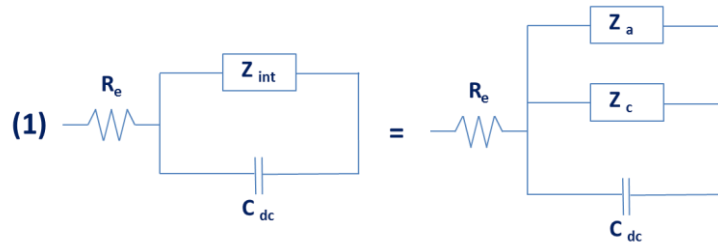
$$\tilde{I}_{\text{total}} / \tilde{V} = \tilde{I}_a / \tilde{V} + \tilde{I}_c / \tilde{V} \quad (7) ;$$

( $\tilde{V}$  : la tension alternative)

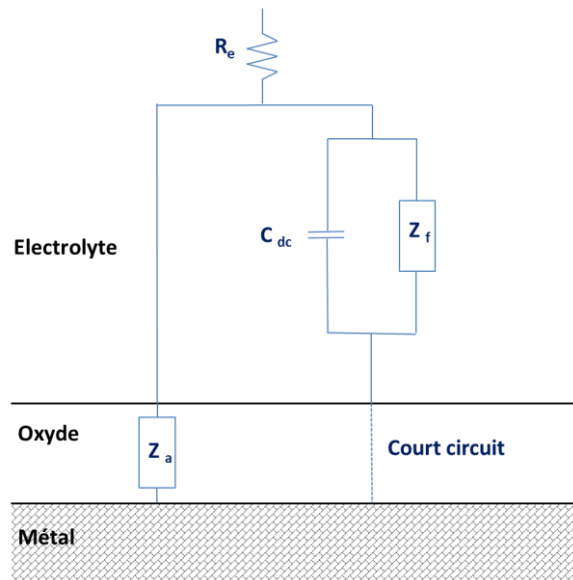
$$1 / Z_{\text{int}} = 1 / Z_a + 1 / Z_c \quad (8)$$

(avec  $Z$  : l'impédance ; les indices int, a et c relatifs à l'impédance interfaciale, l'impédance du compartiment anodique et cathodique, respectivement)

A partir de l'équation 8, nous pouvons décrire le système incluant l'électrolyte et les deux compartiments anodique et cathodique par les circuits électriques décrits sur la Figure 35 et par le schéma de la Figure 36 :



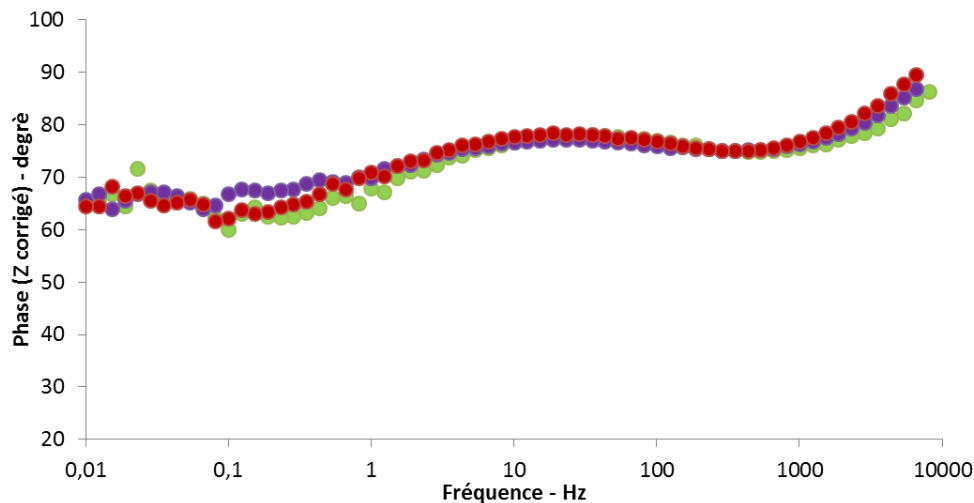
**Figure 35 : Circuit équivalent représentant le système.  $C_{\text{dc}}$  est la capacité de double couche.**



**Figure 36 : Schématisation du circuit équivalent aux interfaces métal/oxyde et Oxyde/électrolyte.  $C_{\text{dc}}$  est la capacité de double couche.**

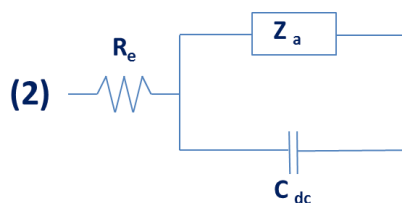
Nous prendrons à titre d'exemple les résultats obtenus sur l'acier inoxydable 304L, cette approche étant transposable à tous les aciers étudiés pour les raisons évoquées précédemment.

Dans le système étudié, l'impédance anodique  $Z_a$  serait l'impédance associée à la couche d'oxyde. L'impédance cathodique  $Z_c$  correspondrait à la réduction de l'oxygène. L'impédance faradique associée s'avère négligeable au vu des résultats obtenus en appliquant des potentiels proches de l'OCP, soit OCP + 50 mV et OCP + 100 mV. En effet, les diagrammes sont superposables à ceux obtenus à l'OCP, alors qu'un impact du potentiel aurait dû donner des variations très importantes car  $Z_f$  varie exponentiellement avec le potentiel continu appliqué. Faute de variations importantes, l'impédance du système correspond ainsi très majoritairement au comportement de la couche d'oxyde (Figure 37).



**Figure 37 : Diagramme de Bode corrigé sur acier 304L dans une solution de NaCl à 120 mmol.L<sup>-1</sup> à pH 7 à l'OCP (point rouge) ; à l' OCP + 50 mV (point violet) et à l'OCP + 100 mV (point vert).**

Ainsi, le circuit équivalent se simplifie suivant le schéma de la Figure 38, en supposant que c'est la partie anodique qui gère l'impédance globale.

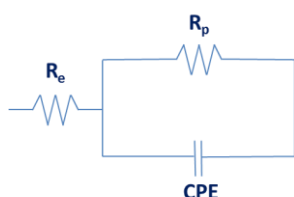


**Figure 38 : Circuit équivalent après avoir négligé l'impédance anodique**

La principale difficulté est de définir ce que peut inclure le bloc relatif à l'impédance  $Z_a$ . Dans la littérature, nous pouvons trouver des circuits équivalents très différents.

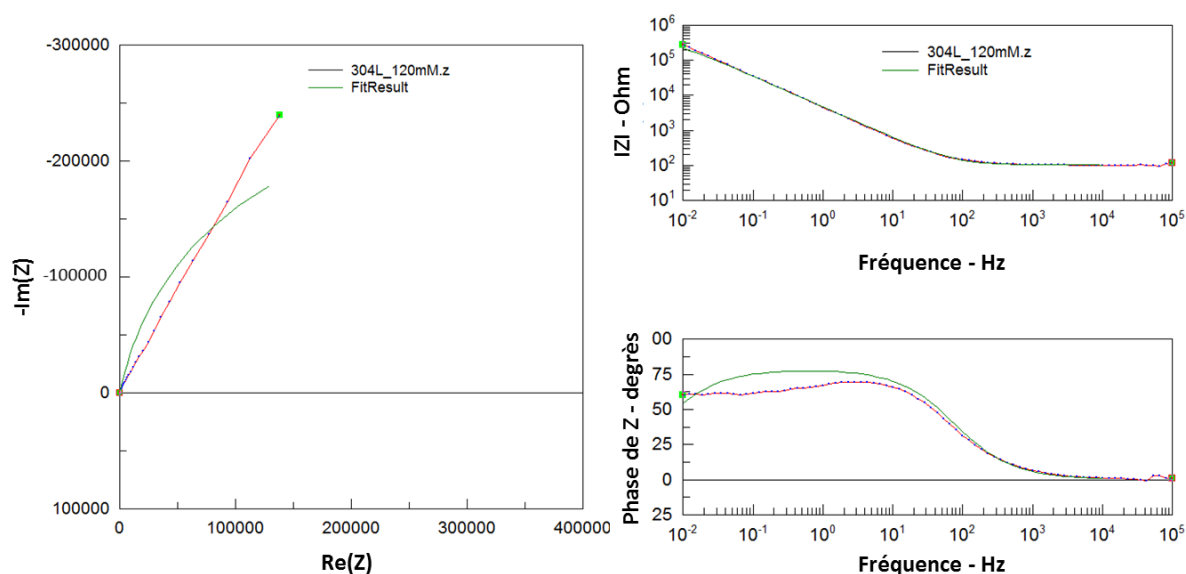


Nous avons d'abord utilisé un modèle simple, identique à celui décrit par Fajardo *et al* [32]. Celui-ci est constitué d'une résistance, en parallèle avec un élément à phase constante (CPE) traduisant notamment des effets capacitifs non homogènes. Le circuit complet, incluant la résistance de l'électrolyte, est schématisé sur la Figure 39. Ces auteurs ont étudié le comportement à la corrosion de deux aciers inoxydables : un acier inoxydable pauvre en nickel et l'acier inoxydable 304, dans des solutions carbonatées à pH 8, contenant 0 ; 0,07 ; 0,17 ; 0,34 ; 0,51 et 0,85 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl, respectivement. Des diagrammes d'impédance ont donc été réalisés dans des conditions proches des nôtres, au potentiel de corrosion (OCP), de 10<sup>5</sup> Hz à 10<sup>-3</sup> Hz et avec une amplitude de 10 mV.



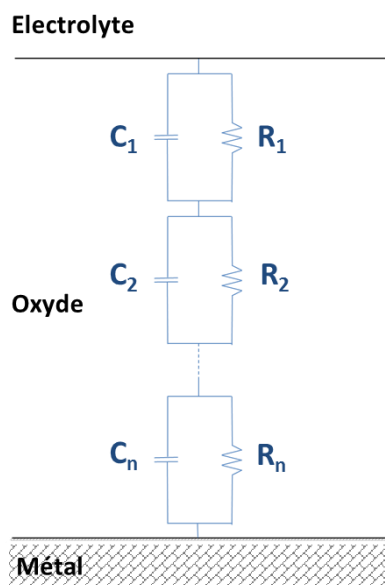
**Figure 39 : Circuit équivalent décrit dans la publication de Fajardo et coll. sur des aciers inoxydables.**

Nous avons donc essayé dans un premier temps de « fitter » nos données avec ce circuit équivalent. Cependant, il n'a pas été possible de modéliser correctement nos résultats avec ce circuit (Figure 40) mettant en évidence la coexistence de contributions additionnelles.



**Figure 40 : Diagrammes d'impédance obtenus sur acier inoxydables en rouge et fit des diagrammes réalisés à l'aide du circuit équivalent de la Fig. 39 en vert (réalisé avec Zview).**

D'autres auteurs ont modélisé le comportement d'une couche d'oxyde formée sur le métal par un CPE en série avec  $R_e$ . Ceci implique que la phase de l'impédance corrigée est constante, ce qui n'est pas notre cas en se référant à la Figure 42 [65]. Les mêmes auteurs ont proposé de considérer la couche comme un système multi-couches, avec des propriétés diélectriques très proches (constante diélectrique  $\epsilon_i$  constante) mais des résistances variables (Figure 41) [66].



**Figure 41 : Schéma du modèle multicouche**

Ce modèle multi-couches a également été utilisé pour modéliser nos résultats, mais sans succès.

Ainsi, il est très difficile de conclure pour l'instant sur le circuit équivalent le plus approprié, car toutes les études réalisées n'ont pu aboutir. L'impédance anodique est assez complexe, ce qui signifie que la couche d'oxyde est sans doute composée d'au moins deux couches superposées avec des propriétés assez différentes. Il faudrait d'une part essayer de travailler avec des logiciels de calculs plutôt qu'avec des logiciels de traitement de diagrammes d'impédance, mais nous n'avons malheureusement pas eu le temps de nous en procurer. Par ailleurs, une analyse de la surface des aciers après immersion dans les différents bains pourrait aider à la compréhension de la nature de la couche en surface. Une fois le circuit équivalent identifié, nous pourrions ensuite en tirer les valeurs de ces composants.

## Conclusions

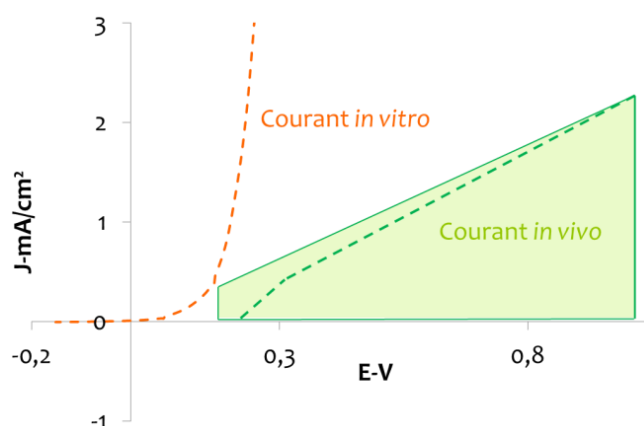
L'étude électrochimique de la corrosion des différents aciers inoxydables sélectionnés dans le chapitre 1 ont montré que l'acier D2205 n'est pas sensible à la variation des ions chlorure dans la gamme de concentration de la sueur. L'acier 430T est lui, très sensible mais il est difficile de reproduire les résultats obtenus. Concernant l'acier 430, celui-ci est aussi sensible aux ions chlorure à des potentiels inférieurs par rapport à ceux obtenus avec l'acier inoxydable 304L. Par conséquent nous concluons sur ces résultats que l'acier 430 serait donc le meilleur substitut à l'acier inoxydable 304L.

Nous avons ensuite étudié le comportement de ces aciers par spectroscopie d'impédance électrochimique. La variation de la concentration en chlorure ne semble pas avoir un effet significatif sur la phase de l'impédance ( $Z$ ). La nature de l'acier inoxydable a lui une influence sur la phase de  $Z$  en fonction de la fréquence. Les diagrammes de Bode mettent clairement en évidence que les aciers 430 et 430T ont le même comportement. Les contributions modélisables par un circuit électrique équivalent est constitué d'une résistance d'électrolyte ( $R_e$ ) en série avec une capacité de double couche ( $C_{dc}$ ) en parallèle avec une impédance anodique ( $Z_a$ ). Malgré nos efforts, nous n'avons cependant pas pu déterminer ce que contenait l'impédance anodique mais nous pouvons d'ores et déjà affirmer que  $Z_a$  n'est ni un CPE ni un CPE en parallèle avec une résistance.



# Chapitre 4 : Optimisation des mesures *in vitro* : corrélation avec les études cliniques

Les mesures électrochimiques obtenues *in vitro* sur des électrodes de nickel dans des solutions mimant la sueur montrent des densités de courant jusqu'à cinquante fois plus grandes que celles obtenues *in vivo* comme illustré sur la Figure 42 [3]. De telles différences sont explicables par le fait que l'électrode est immergée dans une solution, ce qui diffère grandement des conditions *in vivo* où l'électrode est seulement en contact avec la sueur passant à travers les pores de la peau des mains ou des pieds. Dans ce chapitre, nous présenterons les approches utilisées pour essayer d'obtenir des résultats en laboratoire similaires à ceux obtenus *in vivo*.



**Figure 42 : Fenêtre du courant physiologique obtenue par la société Impeto Medical (vert) et courant obtenu lors des manipulations *in vitro* (orange).**

Différentes approches ont été utilisées pour essayer de limiter les courants *in vitro* afin de mimer les courants *in vivo*, tout en conservant une gamme de concentration en chlorure de sodium (NaCl) comprise entre 36 et 120 mmol.L<sup>-1</sup>, identique à celle de la sueur. Pour cela, trois types d'expériences ont été réalisés :

- le dépôt de membranes sur les électrodes, qui devrait permettre de réduire le courant en créant une « barrière » similaire à celle de la peau ;

- l'utilisation de membranes d'électrodialyse, en particulier celle échangeuse de cation ;
- mise en place d'un nouveau dispositif (**Montage 5**) et augmentation de la viscosité de la solution de la sueur, pour diminuer la vitesse de diffusion des ions chlorure.

Une corrélation entre les résultats obtenus *via* les expériences et les modèles théoriques utilisés par la société Impeto Medical a été réalisée.

Nous avons vu dans le Chapitre 1 qu'il existait un décalage de potentiel pour les mesures *in vivo*. Ces décalages sont appelés *offset* par la société. Nous avons donc étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'*offset* obtenu sur les aciers inoxydables. Ainsi, l'étude de l'influence de la concentration en ions chlorure, en ions carbonate et du pH a été réalisée.

## I. Modification de la surface de l'électrode par voie chimique et électrochimique

Afin de se rapprocher des mesures *in vivo*, c'est-à-dire limiter la densité de courant des mesures *in vitro*., la première stratégie a été d'ajouter une barrière physique en déposant une membrane sur l'électrode de travail. Nous avons choisi d'utiliser différents types de membranes, pour essayer de mimer la résistance de la peau. Le choix s'est porté sur sept membranes déjà utilisées dans la littérature pour leur sélectivité à certains ions.

Les sept types de membranes sont listés ci-dessous :

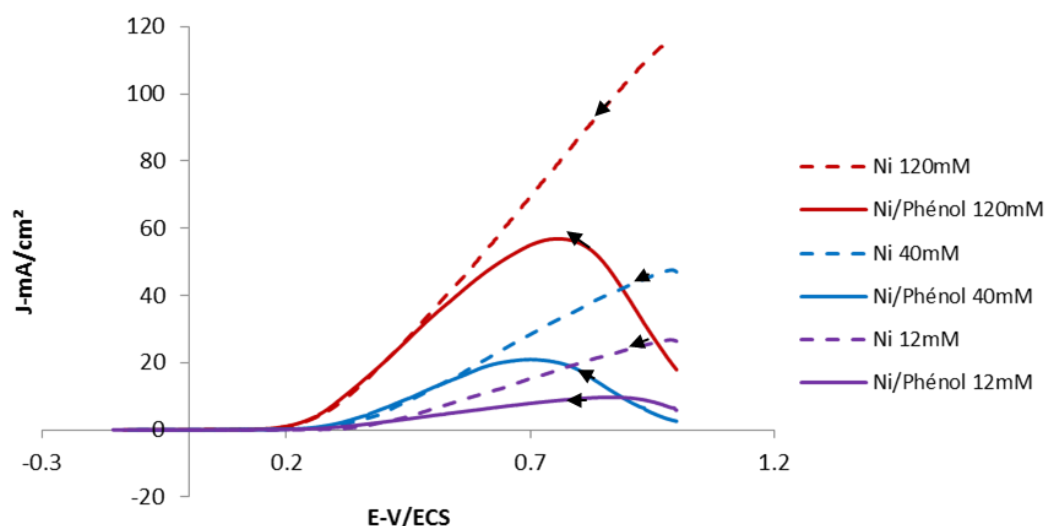
- Des neutres membranes déposées par voie électrochimique à pH 7 à savoir le polyphénol [52], le polyeugénol [53], le poly-o-phénylènediamine [55] et le nitrobenzène diazonium [54] ;
- Des membranes adsorbées anioniques, le Nafion, et le chitosan : [56]

Cette partie présentera uniquement les résultats obtenus pour le dépôt électrochimique de la membrane de polyphénol. Nous avons choisi de présenter uniquement ces résultats car ils sont représentatifs des résultats obtenus avec d'autres membranes (nitrobenzène diazonium, polyeugénol et poly-o-phénylènediamine).

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement des électrodes de nickel non modifiées afin d'obtenir les courants de références *in vitro* (Figure 43, courbes en pointillés).

Ainsi, nous avons constaté, sur électrode de nickel non modifiée, que plus la solution est diluée plus la densité de courant diminue, ce qui est un comportement classique déjà observé [14].

Après le greffage électrochimique de la membrane sur l'électrode, des voltampérométries cycliques sont effectuées dans des solutions à 120, 40 et 12 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl (pH=7) (Figure 43, traits pleins).



**Figure 43: Effet de la concentration en NaCl : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s sur électrode de nickel nue (traits pointillés) et sur électrode de nickel greffée avec une membrane de polyphénol (traits pleins) dans 3 solutions de NaCl, 120 mmol/l (traits rouges), 40 mmol/l (traits bleus) et 12 mmol/l (traits violets), seul le retour des CV est présenté.**

Sur le tracé retour, le courant continue à augmenter, une inversion de pente est observée aux potentiels élevés, au-delà de 0,7 V/ECS. Ceci est probablement dû à la propagation de la piqûration. La diminution de la densité de courant marque ensuite la repassivation des piqûres (Figure 44). Lorsque l'électrode est retirée de la solution, on constate à l'œil nu une corrosion par piqûre, ce qui a été confirmé par l'utilisation d'une loupe binoculaire. Pour mieux appréhender ce phénomène, comme montré sur la Figure 45 plusieurs cycles ont été réalisés sur une électrode non modifiée. On note, pour une électrode non modifiée, qu'il y a une inversion de pente au bout du troisième cycle, contrairement aux voltampérométries obtenues avec une électrode modifiée. Ceci montre que la membrane ne ferait qu'accélérer le phénomène de corrosion puisqu'il est mis en évidence dès le premier cycle lors des manipulations sur électrode de nickel modifiée.

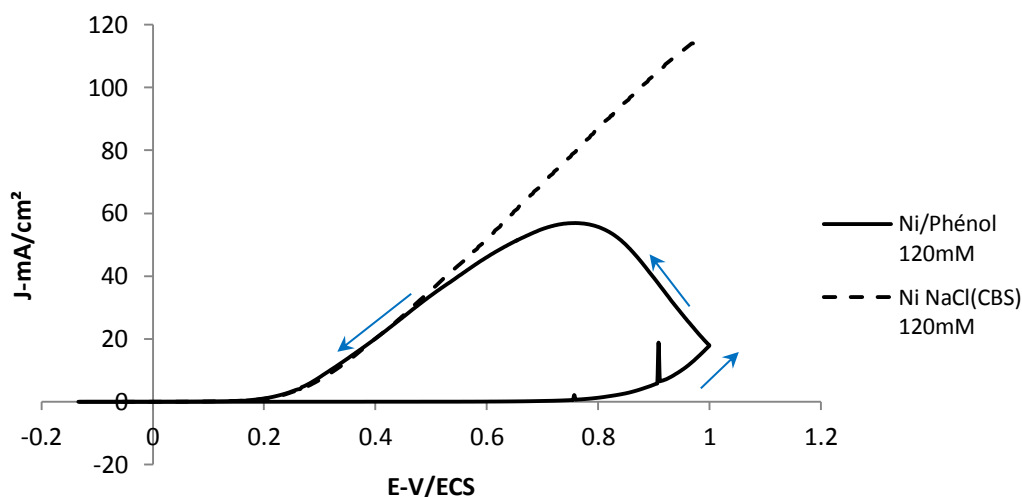


Figure 44 : : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s sur une électrode de nickel et sur une électrode Ni/polyphénol dans une solution de NaCl de 120 mmol/l (CBS) (cycle 1).

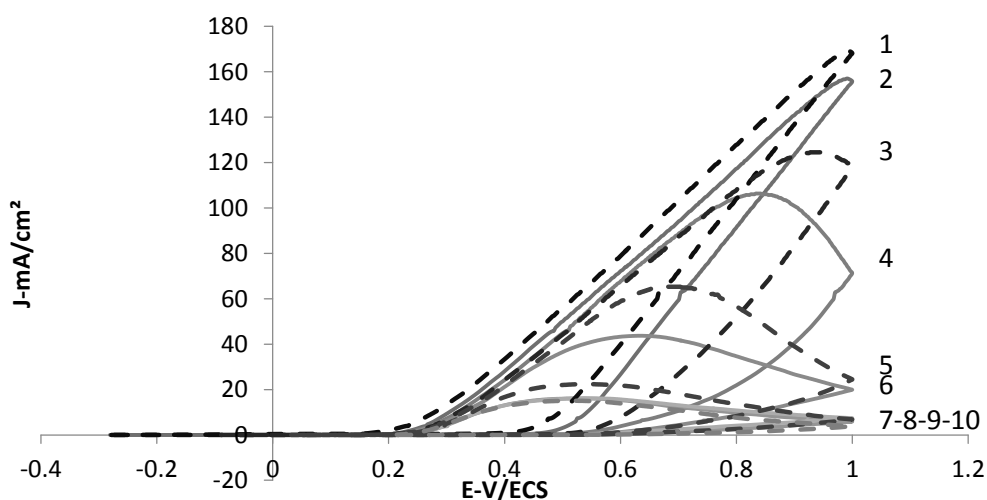
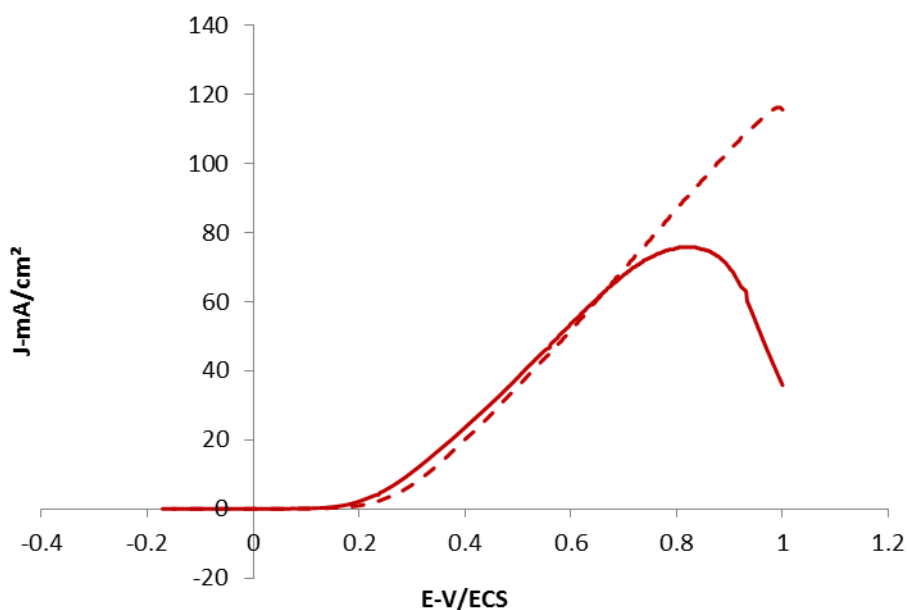


Figure 45: Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s sur électrode de nickel dans solution de NaCl 120 mmol.L<sup>-1</sup> carbonaté (10 cycles), tirets : cycles impairs, traits pleins : cycles pairs.

Cette membrane permet d'obtenir des densités de courant plus faibles pour des potentiels entre 0,8 V/ECS : défini après l'inversion de la pente ( $J_{\text{Ni nue}} = 80 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $J_{\text{Ni/phénol}} = 56 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) et 0,5 V/ECS ( $J_{\text{Ni nue}} = 48 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $J_{\text{Ni/phénol}} = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). A des potentiels plus inférieurs à 0,5 V/ECS les densités de courant obtenues sont similaires. De plus, la diminution de la densité de courant n'est pas suffisante pour se rapprocher des valeurs obtenues *in vivo* (de l'ordre de 2 à 5 mA.cm<sup>-2</sup> à 1 V). Tous ces résultats (allures, inversion de pente, valeurs) sont similaires avec les autres membranes déposées électrochimiquement et la



même conclusion est tirée : l'utilisation de ces membranes n'abaisse pas de façon significative et contrôlée les densités de courant. Ces comportements ne seront pas détaillés mais résumés rapidement. Ainsi, nous avons constaté en particulier que la présence d'une membrane d'eugénol dans une solution à  $120 \text{ mmol.L}^{-1}$  de NaCl entraîne elle aussi une inversion de pente de la courbe J-E (Figure 46) et ne permet pas d'abaisser les densités de courant.



**Figure 46 : Voltampérométrie cyclique (100 mV/s) sur une électrode de nickel (traits pointillés) et sur électrode de Ni/eugénol (traits pleins) dans une solution de NaCl, 120 mmol/l.**

De même, le dépôt d'une membrane d'orthophénylène diamine conduit aux mêmes résultats que la présence d'une membrane d'eugénol (*i.e.* inversion de pente et ensuite obtentions des mêmes densités de courant). Par ailleurs, le dépôt de la membrane de nitrobenzène n'induit aucun effet sur les courants obtenus. Dans le cas des membranes déposées chimiquement, les résultats ne sont pas plus concluants. En effet, les membranes de Chitosan n'ont aucun effet car les pores de la membrane sont si larges qu'ils sont visibles à l'œil. Si nous avons bien constaté que la membrane de Nafion permettait d'abaisser fortement les densités de courant ( $10$  à  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), nous avons malheureusement eu du mal à reproduire ces résultats. En effet, le procédé a été effectué 15 fois et la dispersion des résultats était trop grande pour valider son utilisation.

Pour conclure sur les dépôts électrochimique et chimique des membranes, aucun ne permettent de simuler les résultats *in vivo*, à savoir induire une diminution du courant d'oxydation de façon significative, contrôlée et répétable.

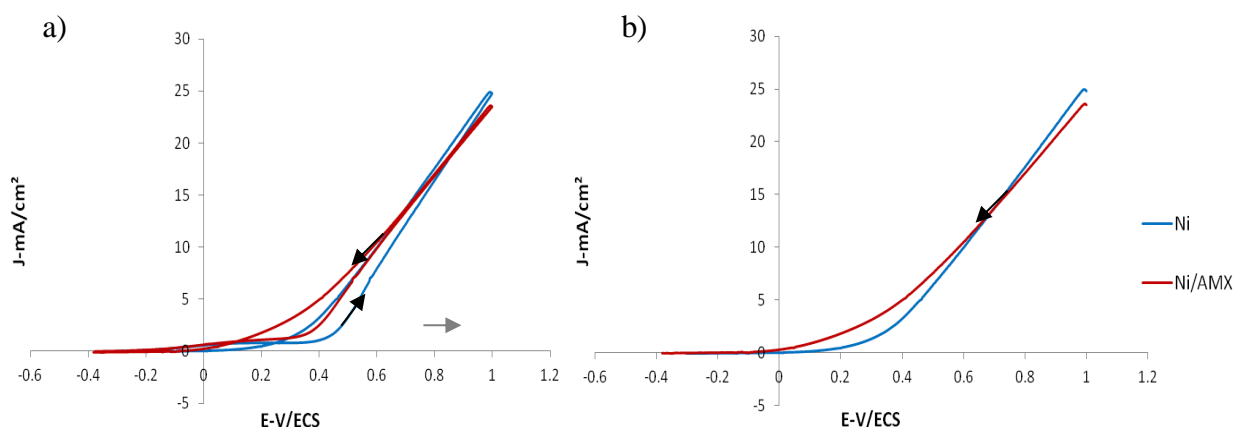
C'est pourquoi d'autres types de membranes telles que des membranes d'électrodialyse, bien connues pour limiter le transport de certains ions, ont été testées.

## II. Interposition de membranes d'électrodialyse

Le montage utilisé ici est le **Montage 4**, décrit dans le Chapitre 2.

- Utilisation de la membrane anionique AMX :

Nous avons dans un premier temps testé une membrane anionique, c'est-à-dire laissant passer les anions et plus particulièrement les chlorures à 98%, d'après les données du fabricant sur le nombre de transport (voir Chapitre 2). Ce choix était justifié afin de confirmer que la détection en ions chlorures était possible et donc de valider le **Montage 4**. Ainsi, la Figure 47 présente les voltampérométries cycliques obtenues avec et sans membrane AMX. L'allure des courbes est similaire dans les deux cas et celle-ci ne présente pas d'écart important dans la gamme de potentiels choisie. Ce résultat est donc cohérent avec l'utilisation de la membrane AMX dont le nombre de transport des ions chlorure est de 98%. On constate une légère différence de pente (18%) entre les deux voltampérométries cycliques qui est sans doute liée à la résistance de la membrane. Dans le détail, voici ce que nous avons observé : au balayage aller (Figure 47a), l'oxydation à l'électrode se fait plus tôt en présence de la membrane AMX,  $E_{\text{piq Ni/AMX}}=0,35 \text{ V/ECS}$  comparé à  $E_{\text{piq Ni}}=0,45 \text{ V/ECS}$  sans membrane.



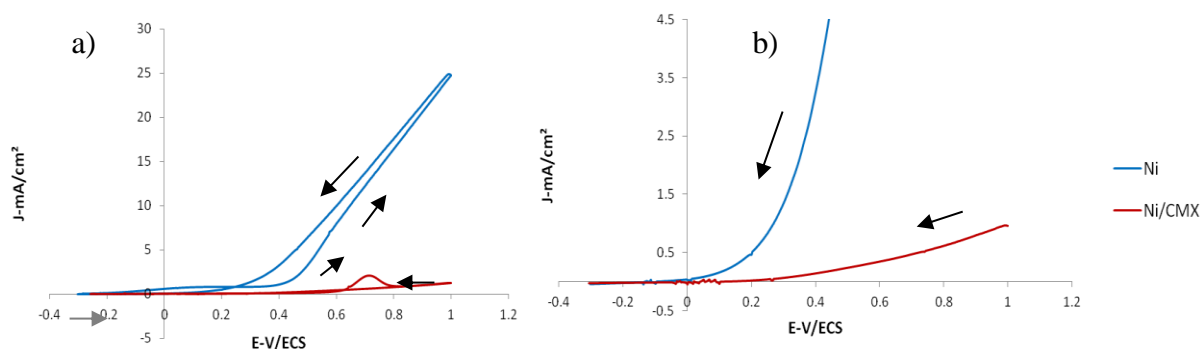
**Figure 47 : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s dans NaCl 120 mmol/l (CBS) sur électrode de nickel avec ou sans membrane échangeuse d'anion, a) cycle 1 aller-retour ; b) cycle 1 retour.**

Ceci peut être attribué à la présence de la membrane qui induit certainement une augmentation locale de la concentration en ions chlorure au voisinage de l'électrode, ce qui expliquerait cette corrosion précoce. Au retour (Figure 47b), l'allure des courbes reste similaire, avec toujours une légère diminution de pente en présence de la membrane.

Pour conclure, les variations de pente obtenues avec cette membrane ne sont pas significatives, comme attendu, ce qui valide notre montage avec l'utilisation de membranes échangeuses d'ions.

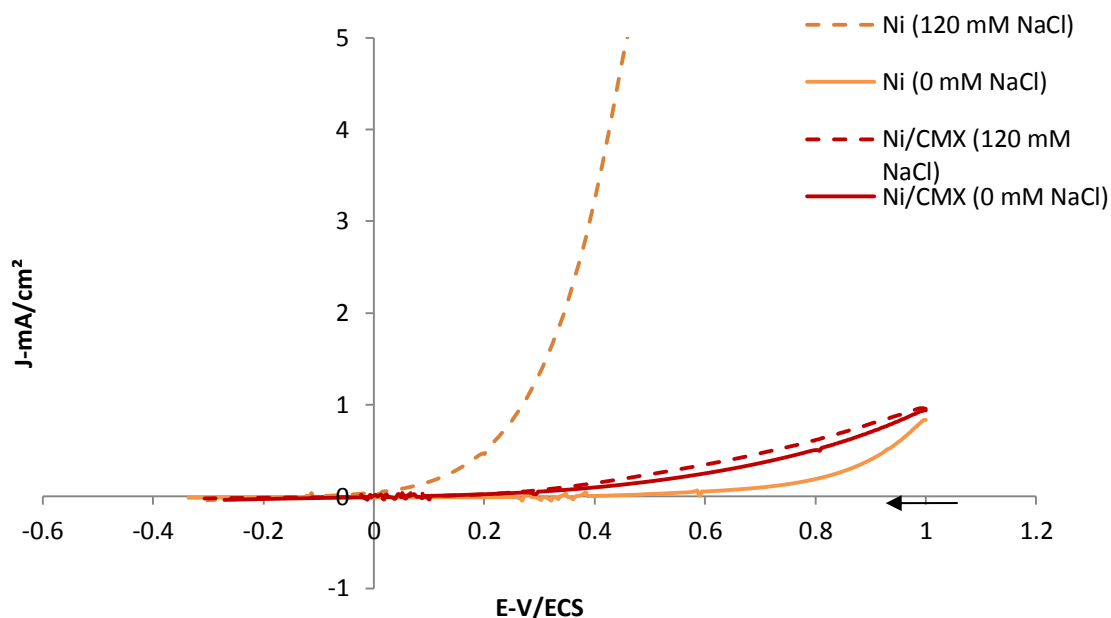
#### - Utilisation de la membrane cationique CMX:

Nous avons ensuite utilisé le **Montage 4** en fixant une membrane cationique, ne devant pas (ou peu) laisser passer les anions chlorures, d'après les données du fabricant (voir Chapitre 2). Des voltampérométries cycliques ont été effectuées sur des électrodes de nickel recouvertes d'une membrane cationique de type CMX. Comme attendu, les densités de courant sont plus faibles que celles obtenues sur électrode non recouverte (Figure 48a). A titre d'exemple, la densité de courant à 1 V/ECS est de 1 mA/cm<sup>2</sup> (Figure 48b). Cette valeur est dans la gamme des densités de courant obtenues par la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>. Cependant, afin de vérifier que l'origine des courants observés est liée aux ions chlorure, des mesures complémentaires ont été effectuées.



**Figure 48 : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s dans NaCl 120 mmol/l (CBS) sur électrode de nickel avec ou sans membrane échangeuse de cation (CMX), a) cycle 1 aller-retour ; b) cycle 1 retour.**

Une voltampérométrie cyclique a été menée dans le même milieu (pH 7, tampon carbonate) sur une électrode de nickel avec membrane cationique CMX, dans des solutions en présence ou non d'ions chlorure. La comparaison des courbes (Figure 49) effectuées sur l'électrode de nickel avec une membrane cationique (CMX) (courbes rouges) en présence ou non de NaCl montre que ces courbes se superposent. Ce résultat remet donc en question notre conclusion relative à la Figure 48 et, par conséquent, la diminution de la densité de courant n'est probablement pas attribuable à l'oxydation des ions chlorure.



**Figure 49 : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s dans 36 mmol/l de NaHCO<sub>3</sub> à pH 7 sur électrode de nickel (tirets) et sur électrode Ni/CMX (traits pleins) avec 0 (rouge) ou 120 mmol/l (orange) de NaCl (tracé retour).**

En effet, la membrane CMX est imperméable aux ions chlorure, donc la densité de courant diminue bien lorsqu'on l'utilise, mais c'est un résultat non ajustable comme nous le souhaitons. Ainsi, on peut voir que la courbe obtenue sur électrode de nickel non modifiée sans NaCl est très proche des courbes obtenues avec l'électrode modifiée (Ni/CMX). Il faudrait pouvoir jouer sur les propriétés intrinsèques de la membrane pour modifier la densité de courant, ce qui constitue un travail non envisagé pour cette thèse. De plus, le fournisseur ne propose pas des membranes de ce type avec des nombres de transport variable. Par conséquent, cette membrane ne constitue pas une bonne alternative pour mimer les différents résultats *in vivo*.

### III. Différence de la viscosité de la solution.

Afin de se rapprocher des résultats *in vivo* de la société Impeto Medical, nous avons choisi de jouer sur la viscosité de l'électrolyte mimant la sueur. Pour cela, nous avons ajouté au milieu aqueux une molécule neutre et non électroactive afin de ne pas modifier la force ionique de la solution et de ne pas interférer dans les mesures électrochimiques. La molécule choisie est le saccharose, dont on pourra ajouter différentes quantités afin de moduler la viscosité aisément. Il est important de noter que la molécule choisie n'est pas liée au diabète détecté et est utilisée ici pour modifier la viscosité de la solution. De plus, la configuration des électrodes a été modifiée afin de se rapprocher au mieux des conditions de mesure et des résultats issus de la technologie Sudoscan<sup>TM</sup> et le **Montage 5** a été mis en place.

#### 1) Etude sur électrode de nickel

##### a) Augmentation de la viscosité :

La grandeur expérimentale que nous avons tout d'abord mesurée est la viscosité cinématique de l'électrolyte contenant différents pourcentages massiques de sucre afin d'en déduire la viscosité dynamique. La viscosité cinématique a été mesurée à l'aide du viscosimètre Cannon-Fenske, et la masse volumique ( $\rho$ -g.cm<sup>-3</sup>) de chaque échantillon est aussi mesurée à l'aide d'un densimètre (Tableau 14) à 30°C, cette valeur de température a été choisie pour des raisons de logistique. La viscosité cinématique et la masse volumique augmentent avec la quantité de saccharose dans la solution.

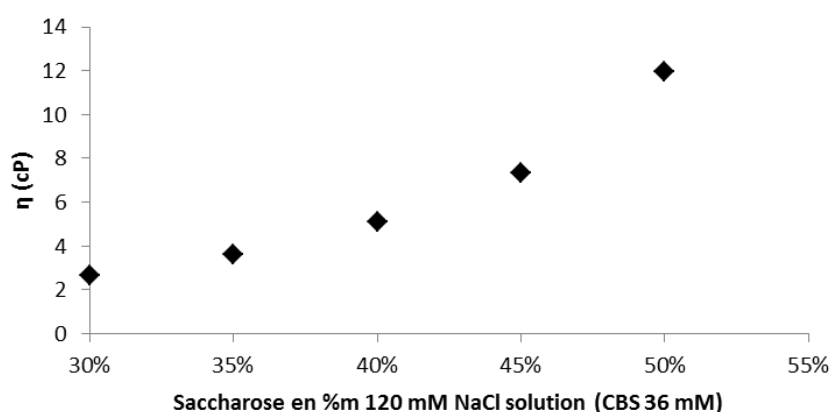
**Tableau 14 : Viscosité cinématique et densité de la solution de 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl (36 mmol.L<sup>-1</sup> de CBS) mesurées en fonction du %massique de saccharose.**

T = 30 °C						
Saccharose %m	0	30	35	40	45	50
v : Viscosité cinématique (cSt) (± 0,05)	0,90	2,37	3,13	4,31	6,11	9,75
ρ : Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) (± 0,001)	1,001	1,129	1,152	1,177	1,203	1,230

A l'aide de ces deux valeurs, il est possible de calculer la viscosité dynamique  $\eta$  (cP),

$$\eta = v \cdot \rho. \quad (9)$$

Les résultats obtenus, présentés sur la Figure 50 montrent que la viscosité cinématique augmente avec l'ajout de saccharose dans la solution. Ces résultats (valeurs et tendance de la courbe) sont cohérents avec ceux de la littérature [67], [68].



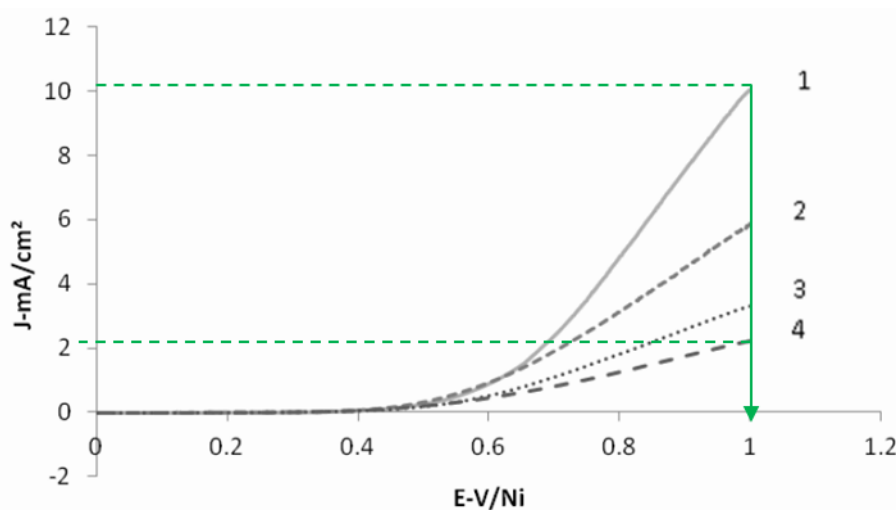
**Figure 50 : Viscosité dynamique dans une solution de 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl (36 mmol.L<sup>-1</sup> CBS) avec 30%, 40%, 45% et 50% massique de saccharose.**

#### **b) Effet de la variation de la viscosité sur les densités de courant :**

Forts de ces résultats, nous avons cherché à savoir si la modification de la viscosité permettait de moduler la densité de courant dans une gamme voisine de celle de la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>. Ainsi, la Figure 51 montre l'évolution des voltampérométries dans une solution 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl (CBS 36 mmol.L<sup>-1</sup> pH 7) en présence de différents pourcentages massiques de saccharose. A un potentiel de 1 V/Ni, la densité de courant diminue avec



l'augmentation de la quantité de saccharose, et donc avec l'augmentation de la viscosité dynamique de la solution. Par exemple, la densité de courant passe de 10 mA.cm<sup>-2</sup> pour une viscosité de 0,9 cP à 2 mA.cm<sup>-2</sup> pour une viscosité de 12 cP.



**Figure 51 : Voltampérométrie de 1 V à 0 V/Ni (8 s) sur électrode de Ni dans une solution à 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl pH 7 (36 mmol.L<sup>-1</sup> CBS) avec 1 : 0% ; 2 : 30% ; 3 : 40% ; 4 : 50% de saccharose. (100 mV/s)**

L'augmentation de la viscosité de la solution permet donc d'obtenir des valeurs de densité de courant très proches des valeurs obtenues *in vivo* (de l'ordre de 3 mA/cm²). Ces résultats vont permettre de mieux comprendre le comportement mis en jeu à la surface de l'électrode

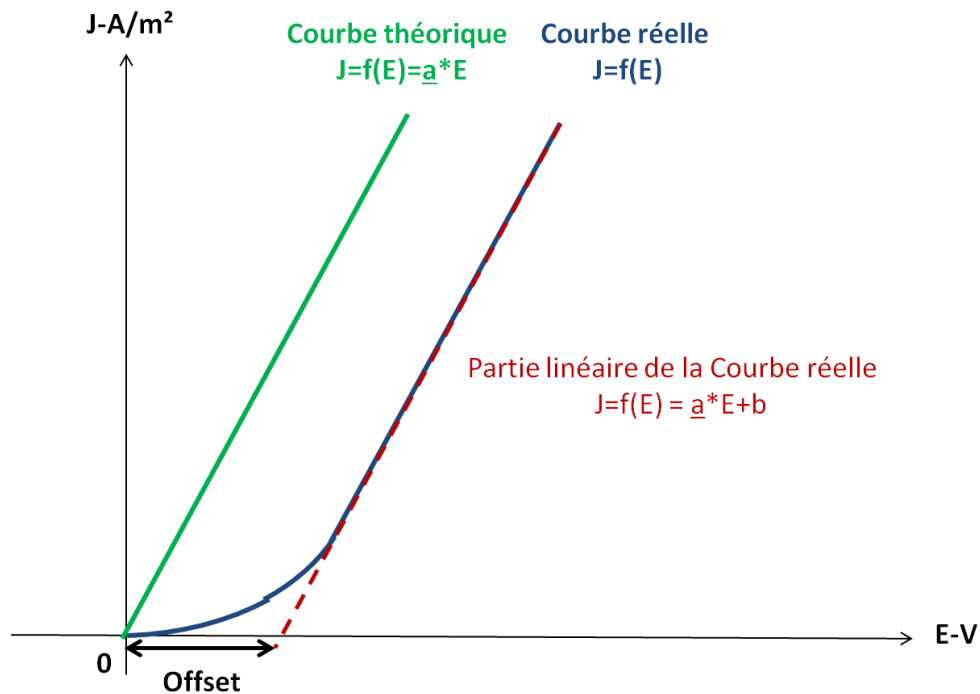
Une partie de ces résultats a été publié dans le journal *Electrochimica Acta* avec pour titre "*Small fiber neuropathy diagnosis by a non-invasive electrochemical method: mimicking the in-vivo responses by optimization of electrolytic cell parameters*" [69].

### **c) Etablissement de corrélation avec le modèle théorique fourni par la société Impeto Medical.**

Nous avons cherché ici à corréler les résultats expérimentaux réalisés sur nickel dans la configuration décrite dans le Chapitre 2 avec un modèle théorique développé par la société Impeto Medical.

D'après le modèle, les courbes J-E devraient être linéaires et passer par l'origine. Or, expérimentalement des déviations par rapport au modèle sont observées : (1) la courbe n'est pas linéaire dans sa totalité ; (2) En théorie le domaine linéaire de la courbe expérimentale devrait présenter une pente similaire à celle du modèle ; (3) Il existe un décalage par rapport à

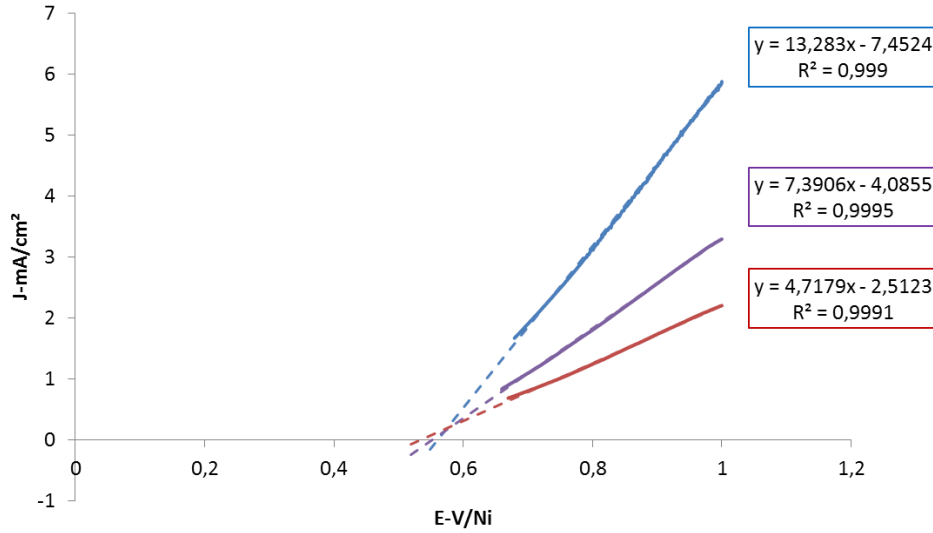
l'origine (pour le domaine de linéarité), appelé « offset » (Figure 52). L'offset est déterminé graphiquement par l'interception entre l'axe des abscisses et le prolongement de la partie linéaire.



**Figure 52 : Schéma théorique de comparaison de la courbe J-E théorique et de la courbe J-E réelle obtenue en laboratoire ou *in vivo*.**

L'objectif de cette partie est dans un premier temps de vérifier que les pentes des courbes (J-E) théoriques et réelles sont similaires (point (2)). Les valeurs des pentes expérimentales ont été déterminées (Figure 53) et, les valeurs théoriques des pentes ont été calculées à l'aide du modèle décrit ci-dessous :





**Figure 53 : Courbes expérimentales de densité de courant en fonction du potentiel et détermination de la valeur de la pente de la partie linéaire (%massique de sucre : 30 % courbe bleu; 40% courbe violette; 50 % courbe rouge.**

Ce modèle proposé, est valable si les électrodes sont des plaques de même matériau (nickel) ayant leurs faces parallèles, à équidistance (**Montage 5**). De plus, la solution aqueuse doit contenir principalement des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ .

La migration est le principal mode de transport envisagé pour les espèces en solution. Dans un premier temps trois hypothèses ont été faites :

- Hypothèse 1 : nous étudions un modèle à 1 dimension, dans un champ électrostatique ( $E'$ ) (V/m) est uniforme :

$$E' = - \Phi_a / d \quad (10)$$

Où  $\Phi_a$  est le potentiel en volt et  $d$  la distance entre les électrodes (1 cm).

- Hypothèse 2 : seule l'espèce électro-active concernée (ici les ions chlorure) agit (s'oxyde/se réduit) à l'électrode.
- Hypothèse 3 : la concentration à l'électrode est la concentration initiale en solution.
- Hypothèse 4 : l'interaction entre les espèces est négligeable et la loi de Stokes peut être appliquée [70].

$$\chi_i = 6\pi\eta r' \quad (11)$$

Où  $\chi_i$  est le coefficient de Stokes,  $r'$  le rayon hydrodynamique des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) ( $10^{-10}$  m) et  $\eta$  la viscosité dynamique de la solution en (Pa.s).

L'application de la deuxième loi de Newton aux ions chlorure, soumis à des forces électriques et de frottements conduit à :

$$m \cdot \frac{dv}{dt} = e \cdot \frac{\Phi a}{d} - \chi_i \cdot v \quad (12)$$

Où  $v$  est la vitesse des ions (m/s),  $e$  la charge (C),  $m$  la masse (kg), et  $t$  le temps (s).

Si  $v(0) = 0$  alors  $v(t) = v_{lim} \cdot (1 - e^{-a \cdot t})$ , avec  $a = \chi_i / m$  et la vitesse limite est :

$$v_{lim} = \frac{e \cdot \Phi a}{\chi_i \cdot d} \quad (13)$$

Le temps d'accélération  $\tau$  tel que  $v(\tau) = 0,95 \cdot v_{lim}$  est égal à  $-\ln(0.05/a)$  environ  $10^{-13}$  s. Cela signifie que les ions chlorure migrent tous ensemble et instantanément à la même vitesse. D'où la densité de courant de transport :

$$J_{tr} = F \cdot [\text{Cl}^-] \cdot v_{lim} \quad (14)$$

Où la concentration locale en chlorure est considérée comme étant égale à la concentration initiale ( $c_i$ ) en chlorure. Ceci est valable que si l'hypothèse 1 est vérifiée à cause de la migration simultanée des ions chlorure. Dans ce cas cela mène à un modèle linéaire simple :

$$J_{tr} = G \cdot \Phi a \quad (15)$$

$$\text{avec } G = (F \cdot e \cdot c_i) / (\chi_i \cdot d)$$

La pente de la courbe théorique a donc pour formule l'équation (16) et dont toutes les valeurs sont accessibles :

$$J_{TR} = \frac{F \cdot [\text{Cl}^-]_i \cdot e}{\chi_i \cdot d} \cdot \Phi a \quad (16)$$

Les pentes théoriques pour les différentes concentrations en ions chlorures étudiées peuvent donc être aisément calculées. Le Tableau 15 montre que les valeurs de pente mesurées sont en moyenne trois à quatre fois plus grandes que les valeurs théoriques. Cette différence peut être liée au modèle, dont une des hypothèses n'est pas valide. On peut notamment discuter l'hypothèse du champ uniforme.

**Tableau 15 : Valeurs de pentes théoriques et calculées obtenues dans des solutions de viscosité différentes.**

$\eta$ (Pa.s)	2,69 <sup>E-3</sup>	5,07 <sup>E-3</sup>	7,35 <sup>E-3</sup>
% massique sucre	30 %	40 %	50 %
Pente théorique (A.m <sup>-2</sup> .V <sup>-1</sup> )	36,5	19,4	13,4
Pente mesurée (A.m <sup>-2</sup> .V <sup>-1</sup> )	133	74	47
P <sub>mesurée</sub> /P <sub>théo</sub>	3,6	3,8	3,5

Par ailleurs le champ uniforme moyen s'écrit ' $E$ ' moyen=  $\Phi a/d$  (V/m).

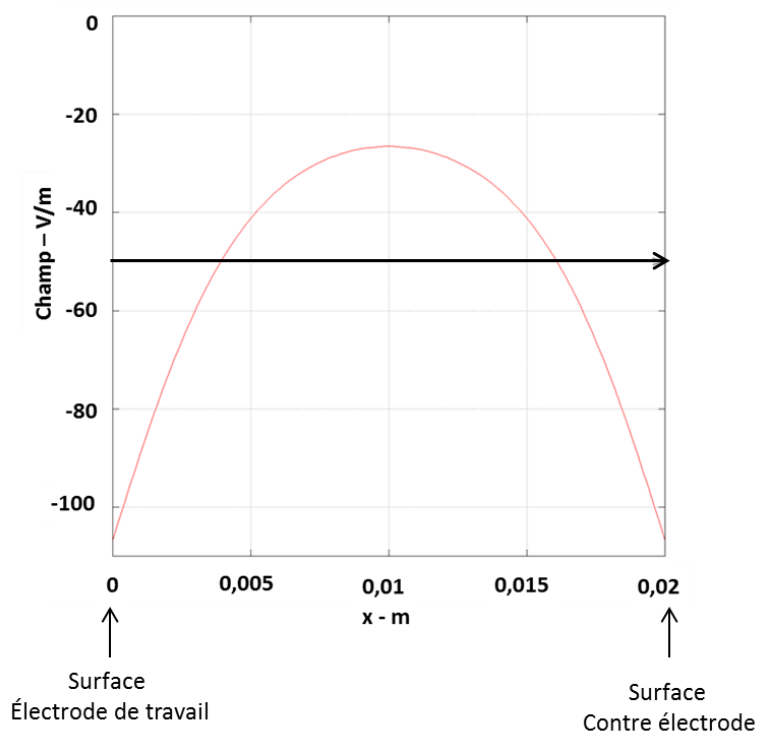
Donc l'équation (10) s'écrit :

$$J_{TR} = \frac{F * [Cl^-]_i * e}{\chi_i} * 'E' \quad (3)$$

D'après des calculs réalisés selon ce modèle, la Figure 59 donne la valeur du champ électrostatique en fonction de la distance entre les deux électrodes. On peut distinguer deux types de distribution du champ.

- Le champ est uniforme et vaut alors ' $E$ ' = -50 V/m (flèche noire).
- Le champ n'est pas uniforme et suit une distribution parabolique (courbe rouge).

Dans notre cas, nous devons considérer le champ électrostatique à la surface de l'électrode. D'après la Figure 54 obtenue à l'aide d'un modèle mathématiques par la société Impeto Medical, le champ électrostatique au niveau de la surface des électrodes représentée (en  $x = 0$  et en  $x = 0,02$ ) vaut -110 V.m<sup>-1</sup>. Il existe donc un rapport de 110/50 =2,2 dans notre équation (3) de départ.



**Figure 54: Champs électrostatique entre deux plaques. Courbe noire : champs uniforme ;  
courbe rouge : champs non uniforme.**

Nous avons réalisé de nouveaux calculs de pente théorique à l'aide des équations précédentes et en modifiant la valeur de 'E'. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16. Dans ce cas, le ratio entre la théorie et la pratique n'est plus que de 0,6, ce qui semble tout à fait satisfaisant.

**Tableau 16 : Valeurs de pentes théoriques et calculées obtenues dans des solutions de viscosité différentes, en modifiant l'hypothèse du champ uniforme.**

$\eta$ (Pa.s)	$2,69^{E-3}$	$5,07^{E-3}$	$7,35^{E-3}$
% massique sucre	30 %	40 %	50 %
Pente théorique ( $A.m^{-2}.V^{-1}$ )	36,5	19,4	13,4
Pente théorique ( $A.m^{-2}.V^{-1}$ ) Avec modification de H1	80,3	42,7	29,5
Pente mesurée ( $A.m^{-2}.V^{-1}$ )	133	74	47
$P_{\text{mesurée}}/P_{\text{théo}}$	0,60	0,58	0,62

En conclusion, l'amélioration du modèle théorique permet de donner des résultats proches des résultats expérimentaux obtenus sur nickel, mais les valeurs ne sont tout de même pas identiques. Il serait envisageable d'optimiser dans un premier temps le modèle théorique, en déterminant des modèles pour le rayon hydrodynamique des ions chlorure, de déterminer à l'aide d'équations, une valeur du champs électrostatique plus proche de la réalité. Dans un second temps, nous pourrions optimiser le montage en modifiant la géométrie des électrodes. Cette adéquation est importante car ce modèle est utilisé pour comprendre évolution des courbes chez le patient et éventuellement, ce modèle permet la corrélation avec un dysfonctionnement des glandes sudoripares. Après optimisation ce modèle pourra être appliqué aux aciers inoxydables.

#### **d) Influence des paramètres de voltampérométrie.**

Comme explicité dans les parties précédentes, il existe un '*offset*' lors des expériences *in vivo*. L'*offset* sera considéré, par analogie, comme le potentiel de piqûration.

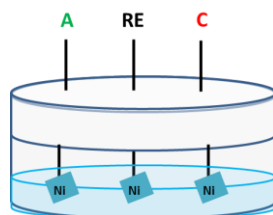
Le deuxième objectif est de déterminer cet *offset* sur différents matériaux :

- en vue de déterminer si celui-ci a un intérêt ou non pour le diagnostic,
- pour mieux comprendre quel est le paramètre, s'il en existe un, intervenant dans sa grandeur.

Des expériences seront donc effectuées sur les différents aciers inoxydables pour étudier l'influence:

- de la composition du matériau
- des paramètres de voltampérométrie (durée d'imposition du potentiel de départ)
- de la composition de la solution en carbonate et du pH.

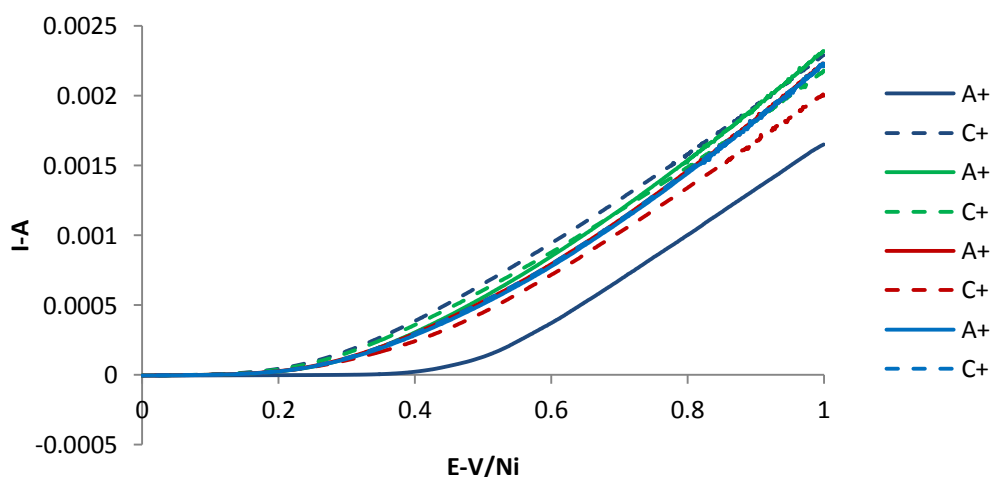
Le montage utilisé est celui présenté en Figure 55. L'électrolyte est composé du tampon carbonate contenant une concentration en ions chlorure de  $120 \text{ mmol.L}^{-1}$  (concentration maximale de la sueur), et la viscosité est portée à 5,07 cP par ajout de 40 % de saccharose. Les trois électrodes sont constituées du même matériau, et leurs surfaces exposées sont identiques ( $0,5 \text{ cm}^2$ ).



**Figure 55 : Schéma du montage à trois électrodes A et C jouent alternativement le rôle d'électrode de travail et de contre électrode. L'électrolyte est une solution de 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl (pH 7 CBS 36 mmol.L<sup>-1</sup>) contenant 40% m de saccharose.**

Les électrodes A et C jouent alternativement le rôle d'anode et de cathode. Cette alternance est réalisée quatre fois. Le fait d'alterner le rôle de l'électrode (anode puis cathode, ou inversement) permet d'une part de mimer le dispositif réel, et doit permettre de régénérer la surface des électrodes. On note A<sup>+</sup> quand l'électrode A joue le rôle d'électrode de travail (et donc la C joue le rôle de contre électrode) et C<sup>+</sup> lorsque l'électrode C est l'électrode de travail (A la contre électrode).

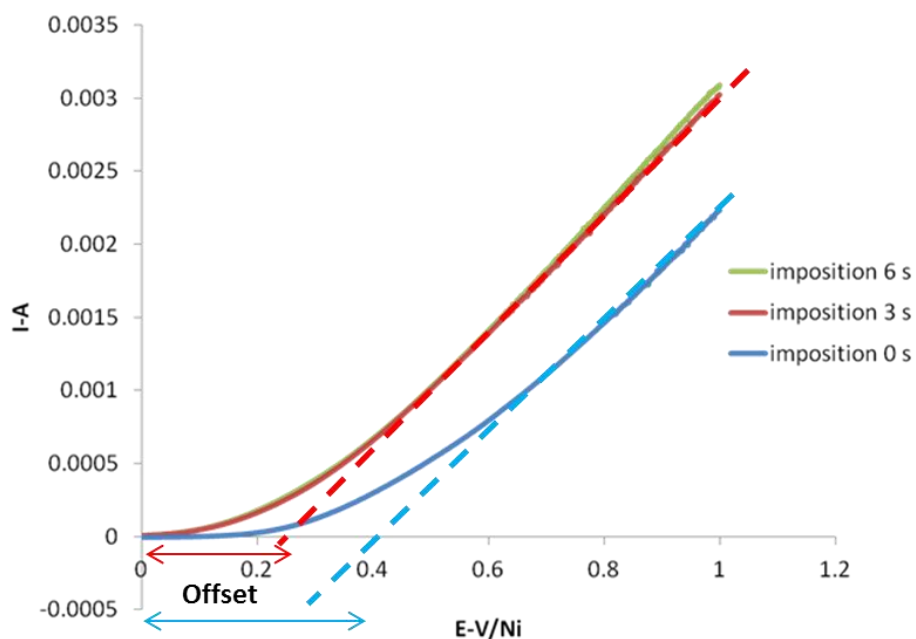
La Figure 56 présente les résultats obtenus sur nickel lorsque le potentiel de départ 1 V/Ni est imposé pendant 0 s. La première voltampérométrie des quatre séries (A<sup>+</sup>) présente un *offset* plus grand de 0,1 V que les voltampérométries suivantes qui sont quasiment confondues (différence de 0,5 à 9 % par rapport à la densité de courant moyenne). La différence entre la première voltampérométrie et les autres peut être due à la couche d'oxyde présente à la surface de l'électrode, qui se stabilise lors des balayages successifs.



**Figure 56 : Voltampérométries à 100 mV/s de 1 V à 0 V/Ni (1 V imposé 0 s), l'électrode de travail est alternativement A+ ou C+, les voltampérométries sont faites à la suite, dans une solution à 120 mM de NaCl (36 mM CBS) pH 7, à 30°C.**

Le même type de manipulation a ensuite été effectué en faisant varier le temps d'imposition du potentiel de départ, de 3 ou 6 s. Les mêmes conclusions que les précédentes ont pu être faites.

Ces trois résultats ont été comparés afin d'étudier l'influence du temps d'imposition du potentiel initial sur la stabilité du signal et l'*offset* (Figure 57).



**Figure 57 : Voltampérométrie à 100 mV/s dans une solution à 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl (36 mmol.L<sup>-1</sup> CBS) pH 7, à 30°C de 1 V (imposé 0 s : bleu ; rouge : 3 s ; verte : 6 s) à 0 V/Ni.**

Les voltampérométries correspondant aux temps d'imposition de 3 et 6 s sont superposables. Ainsi, le fait d'imposer une durée de 3 s au potentiel de départ stabilise le signal. De plus, l'*offset* est plus faible que lorsqu'on n'impose pas de potentiel de départ. En effet, on obtient un *offset* de 0,2 V pour 3 (et 6) s et un *offset* de 0,3 V si aucun traitement n'est effectué. Cette différence de comportement est à ce jour inexpliquée.

De plus, le fait d'alterner les rôles entre l'électrode de travail et la contre-électrode permet d'obtenir des résultats répétables. En effet le Tableau 17 montre que les écart-types sont très faibles et confirme le fait que les données obtenues pour une imposition de 1 V durant 3 et 6 s sont les mêmes. Ce résultat présente un grand intérêt du point de vue de l'application car cela signifie que le manipulateur n'aurait pas besoin de polir l'électrode ni de devoir en changer après chaque utilisation.



**Tableau 17 : Reproductibilité des voltampérométries à 1 et 0.6 V des densités de courant obtenues en alternant les électrodes (anode-cathode).**

Durée d'imposition du potentiel initial de 1 V	0 s	3 s	6s
$J \text{ (mA.cm}^{-2}\text{) à 1 V}$	$4,4 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,5$
$J \text{ (mA.cm}^{-2}\text{) à 0,6 V}$	$1,7 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,2$
$\text{Pente } J/V \text{ (mA.cm}^{-2}\text{.V}^{-1}\text{)}$	$6,8 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,5$

## 2) Electrode en aciers inoxydables

Dans cette partie, les résultats expérimentaux obtenus sur électrodes d'aciers inoxydables dans un milieu dont la viscosité a été augmentée seront présentés. Ces résultats ont été obtenus lors du stage de M1 réalisé par Thibaut Cohu (Phelma – Ecole Nationale Supérieure de Physique, Electronique, Matériaux. Grenoble), que j'ai encadré.

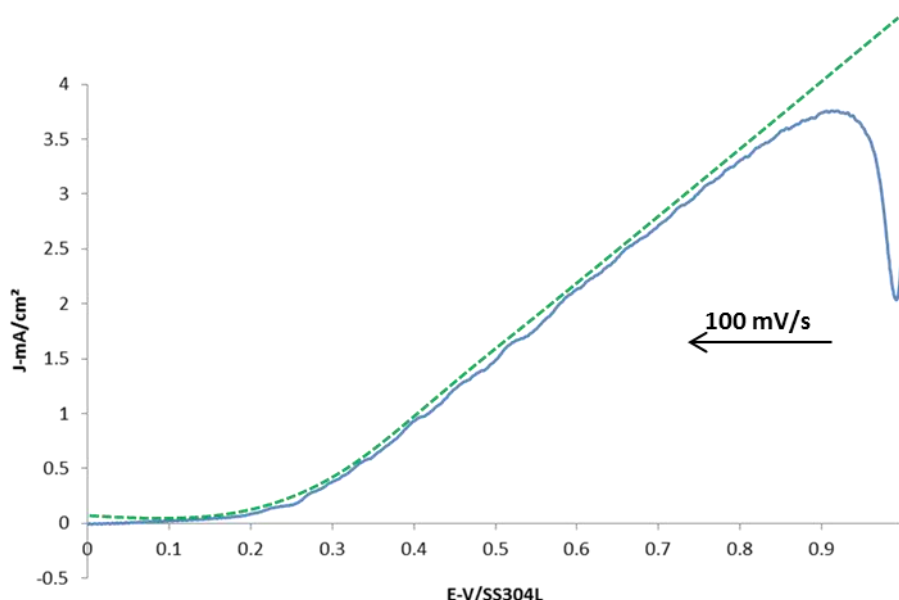
Seuls les résultats sur aciers inoxydables 304 L et 430 ont été présentés. En effet, d'après les résultats obtenus lors des tests de corrosion l'acier duplex D2205 n'est pas sensible aux ions chlorure dans nos conditions opératoires ( $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ , CBS  $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ , pH 7), donc cet acier duplex n'a pas été testé. L'acier inoxydable 430T a été étudié de nouveau, ce qui nous a permis de confirmer les résultats de non reproductibilité obtenus lors des manipulations de corrosion. Par conséquent il n'a pas été retenu non plus.

De la même façon que pour les électrodes de nickel, les électrodes d'acier inoxydables jouent alternativement le rôle d'anode et de cathode.

Dans un premier temps, sur les aciers inoxydables 304L et 430, l'effet du temps d'imposition du potentiel de départ sur les courbes intensité-potentiel a été étudié. Ces résultats ont alors été comparés aux résultats obtenus *via* le modèle théorique. Par la suite, nous avons étudié l'effet de la variation de la concentration en CBS et du pH sur l'*offset* de l'acier inoxydable 304L.

### a) Effet du temps d'imposition du potentiel de départ sur acier inoxydable 304L

Sur acier inoxydable 304L nous avons testé uniquement pour des potentiels de départ de 1 V imposés 0 et 8 s. L'imposition pendant 8 s a été déterminé car c'est le temps nécessaire pour que le signal se stabilise avec la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>. Ainsi, des voltampérométries de 1 V à 0 V/AISI304L à 100 mV/s où 1 V est imposé 0 s ont été réalisées. La Figure 58 montre (courbe bleue) que si l'on n'impose pas une durée au potentiel de départ la densité de courant diminue (entre 1 V et 0,99 V/SS304L) puis augmente (entre 0,99 V et 0,91 V/ECS). Entre 0,91 et 0 V, on observe une décroissance linéaire comme celle que l'on pouvait attendre. Il se peut que cette augmentation de la densité soit due au fait que les électrodes ne sont pas « à l'équilibre », c'est-à-dire que le potentiel de départ 1 V n'est pas stabilisé à l'électrode. Ainsi, la courbe obtenue (courbe bleu) diffère de celle attendue (courbe verte). Cette allure de courbe est la même quel que soit le moment de l'alternance des électrodes.



**Figure 58 : Voltampérométrie cyclique à 100 mV.s<sup>-1</sup> dans 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl (pH 7) sur acier inoxydable 304L (bleue) ; courbe attendue (verte). Montage à trois électrodes en AISI 304L.**

En imposant le potentiel de départ durant 8 s, le signal obtenu est celui attendu. (Par manque de temps il n'a pas été possible de voir l'influence d'autre durée d'imposition du potentiel de départ).

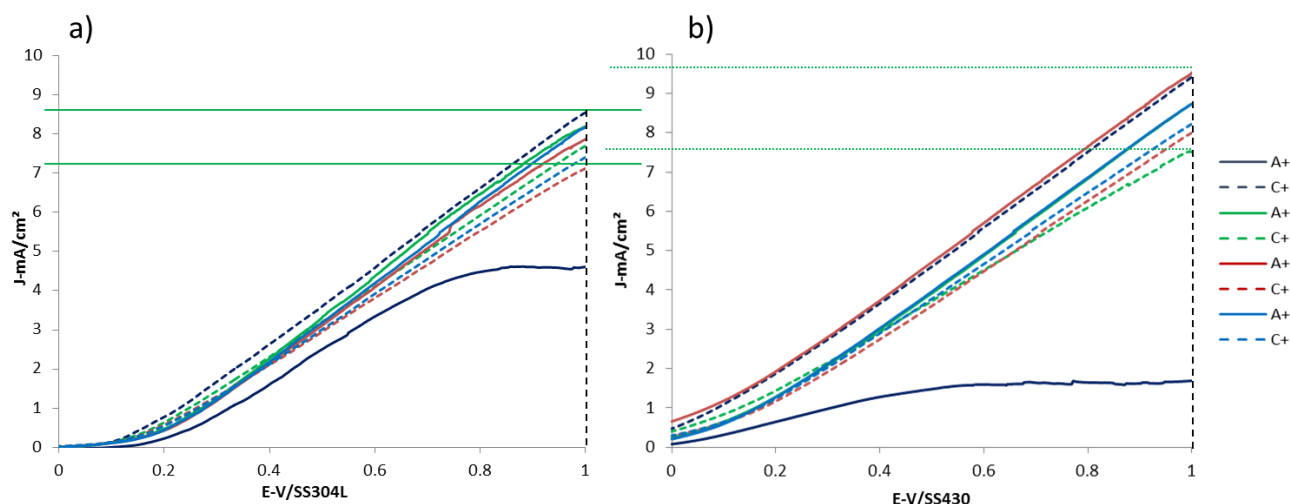
**b) Comparaison des résultats obtenus sur AISI 430 et 304L dans 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl à 40 % en saccharose (pH 7 CBS = 36 mmol.L<sup>-1</sup>).**

Afin de pouvoir comparer les deux aciers inoxydables retenus, nous avons tracé les voltampérométries sur aciers inoxydables 304L (Figure 59a) et sur 430 (Figure 59b) où le potentiel de départ (1 V) est imposé pendant 8 s. On constate que la première courbe A<sup>+</sup> (trait plein bleu foncé) est différente des autres. En particulier, la valeur de la densité de courant obtenue à 1 V/SS sur la première courbe (A<sup>+</sup> bleu foncé) est inférieure à celles obtenues pour les voltampérométries suivantes (C<sup>+</sup> bleu foncé à C<sup>+</sup> bleu clair) : écart d'environ  $3,5 \pm 0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour AISI 304L et de  $7 \pm 0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour SS 430. Ce type de résultats est cohérent avec ceux trouvés sur nickel, la première voltampérométrie étant différente des autres avec des valeurs de densités de courant plus faibles. On aurait une couche d'oxyde créée par l'air environnant, qui serait plus résistante que les couches passives formées lors de l'inversement des électrodes

Ensuite, dès la seconde voltampérométrie, le fuseau de voltampérométries étant resserré (que ce soit sur SS 304L ou SS 430), on peut conclure que le fait d'alterner électrode de travail et contre-électrode permet de régénérer la surface des électrodes d'aciers inoxydables, comme dans le cas des électrodes de nickel.

En comparant les deux aciers inoxydables, on constate que la densités de courant à 1 V sont similaires. La légère différence des densités de courant entre l'acier 430 [ J varie de 7,5 à 9,8 mA.cm<sup>-2</sup>] et l'acier 304L [ J varie de 7,2 à 8,8 mA.cm<sup>-2</sup>], ne semble pas significative compte tenue de la gamme de variation.

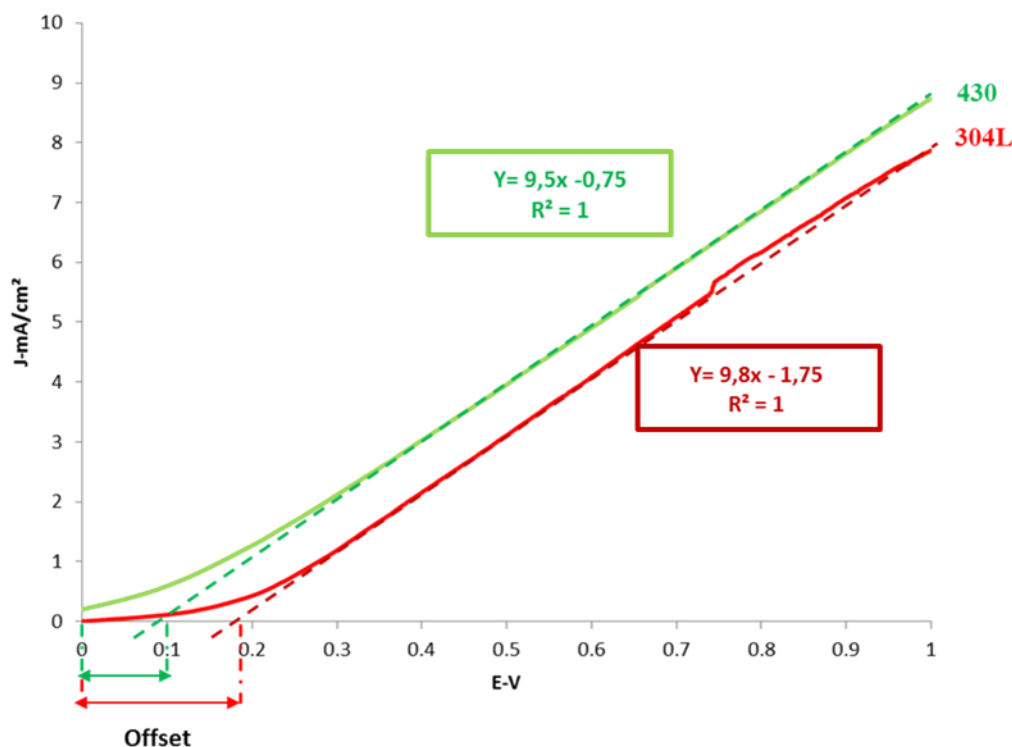
(On rappelle ici que les courbes A+ représentent le fait que l'électrode de travail est l'anode et C+ la contre électrode.)



**Figure 59 : voltampérométrie de 1 V à 0 V à 100 mV/s (imposition du potentiel de départ 8 s) dans une solution à 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl dans 36 mmol.L<sup>-1</sup> pH 7 et 40% de saccharose a) Acier 304, b) Acier 430.**

La Figure 60 montre les courbes médianes de voltampérométries obtenues sur les deux aciers inoxydables. On appelle courbe médiane la courbe au centre du fuseau de voltampérométrie. Ces courbes vont nous permettre de déterminer les pentes des parties linéaires. On remarque que les parties linéaires de chaque courbe ont sensiblement la même valeur de pente, entre 9,5 et 9,8 mA.cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>. Il est possible de comparer cette valeur avec la valeur théorique du modèle qui ne prend pas en compte le matériel d'électrode et dont la valeur est 4,3 mA.cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>, comme déterminé précédemment. Pour mémoire, la valeur obtenue sur nickel était de 7,4 mA.cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>. Il existe ici un coefficient 2,3 par rapport aux résultats du modèle, il faudrait donc perfectionner celui-ci pour obtenir des valeurs plus proches.

De plus, on peut voir que l'*offset* est plus petit sur acier inoxydable 430 que sur l'acier 304L. Ainsi, nous pouvons dire que la composition de l'acier inoxydable a une influence sur l'*offset* mais pas sur la pente.



**Figure 60 : Comparaison des courbes médianes de voltampérométries obtenues sur aciers inoxydables 304L (rouge) et 430 (verte) dans  $120 \text{ mmol.L}^{-1}$  de NaCl,  $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ , pH 7, 40 %mq de saccharose.**

Nous avons pu calculer les densités de courant moyennes à deux potentiels données sur le fuseau de courbes. Le Tableau 18 donne ses valeurs moyennes des densités de courants obtenues à 1 V et 0,6 V/SS sur les acier inoxydables 304L et 430. Ceci nous permet de calculer la pente moyenne des courbes entre ces deux points. La pente calculée à partir des résultats obtenus, d'après les moyennes, est du même ordre de grandeur pour les deux aciers inoxydables (cohérents avec les résultats obtenus grâce aux courbes médianes). En revanche, les valeurs ne sont pas les mêmes (autour de 9,5 pour les pentes avec médiane et 8,5 pour les pentes obtenues avec les moyennes). Cette différence est probablement due au fait que les pentes sont calculées uniquement à partir de deux points. Ainsi, le peu de différences entre les valeurs des pentes calculées à partir des courbes médianes et des densités de courant moyennes, nous permet de dire que l'on peut utiliser les deux méthodes pour déterminer les valeurs de pente.

**Tableau 18 : Valeurs moyennes des densités de courants obtenues à 1 V et 0,6 V sur les aciers inoxydables 304 L et 430.**

Aciers inoxydables	304L	430
$J \text{ (mA.cm}^{-2}\text{) à 1 V}$	$7,5 \pm 0,6$	$8,5 \pm 0,7$
$J \text{ (mA.cm}^{-2}\text{) à 0.6 V}$	$4,0 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,5$
$\text{Pente } J/E \text{ (mA.cm}^{-2}\text{.V}^{-1}\text{)}$	$8,8 \pm 1,1$	$8,5 \pm 1,1$

### c) Influence de la variation du pH sur l'*offset*

Comme nous l'avons rappelé dans le Chapitre 1, trois principaux éléments constitutifs de la sueur semblent avoir une importance sur le dérèglement des glandes sudoripares et donc sur la détection électrochimique : le carbonate, les chlorures et le pH. Nous allons ici fixer la concentration en chlorures (responsable de la corrosion par piqûre) et faire varier le pH pour une concentration fixée de tampon carbonate CBS. La Figure 61 représente des voltampérométries réalisées dans des solutions de NaCl à différents pH sur SS 304L dans  $120 \text{ mmol.L}^{-1}$  de NaCl en présence de 40 % de saccharose et  $[\text{CBS}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , à cette concentration en ions carbonate, la solution n'est pas tamponnée. Néanmoins, nous avons vérifié que le pH ne variait pas au cours d'une manipulation. On s'aperçoit que la variation de pH a un effet sur l'*offset*. En effet, celui-ci s'accroît avec l'augmentation du pH. Cela semble cohérent avec le fait que la diminution du pH favorise la formation d'un film plus fragile (moins isolant) à la surface l'électrode. La conséquence directe serait la tendance à diminuer l'*offset*. On remarquera que les valeurs des pentes sont différentes et varient indépendamment avec le pH.

Afin de confirmer ces résultats, il faudrait travailler à une concentration en carbonate plus élevée ( $36 \text{ mmol.L}^{-1}$  par exemple qui est la concentration maximale en ions carbonate dans la sueur).

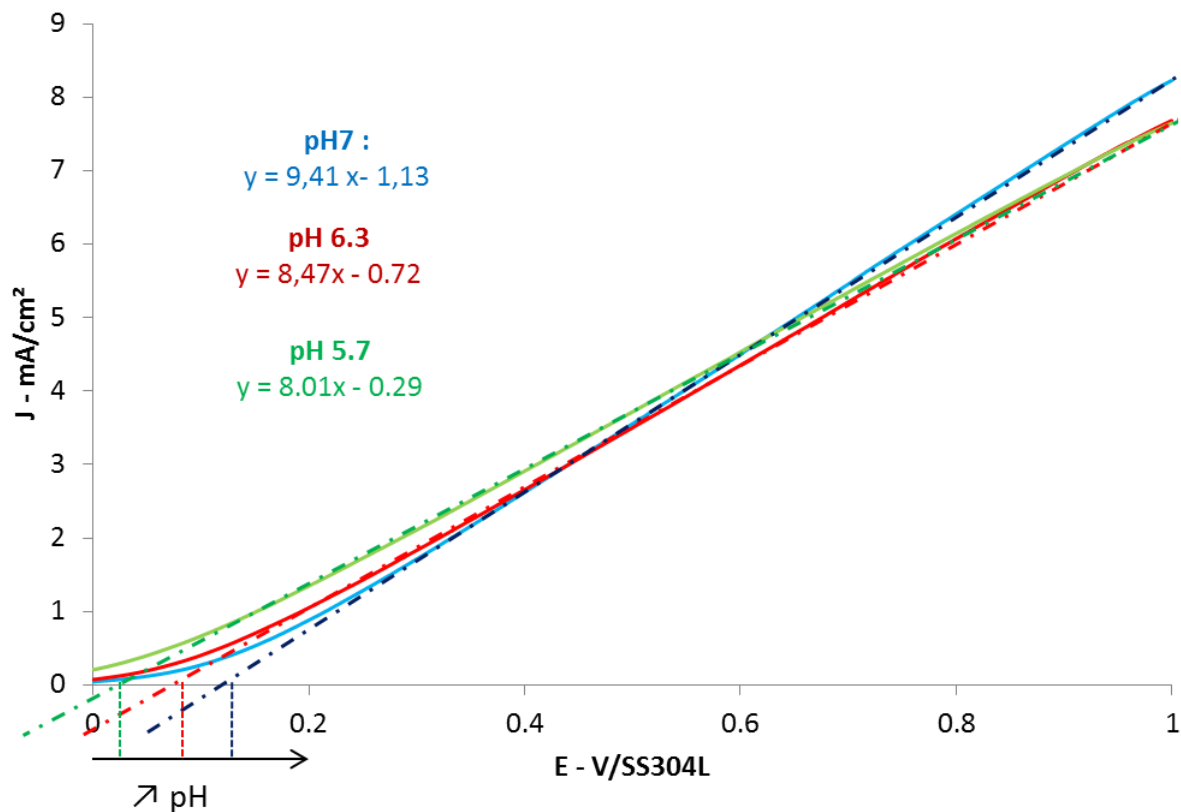


Figure 61 : Voltampérométrie de 1V à 0V/SS304L sur acier 304L dans 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl et 10 mmol.L<sup>-1</sup> de CBS (40% de sucre), à différents pH ; pH 7 : bleu ; pH 6.3 : rouge ; pH 5.7 : verte.

#### d) Influence de la variation de la concentration en CBS sur l'offset

L'effet de la concentration en tampon carbonate semble présenter un intérêt et cette concentration peut varier dans la sueur. C'est pourquoi nous avons tracé des voltampérométries réalisées dans des solutions de NaCl contenant trois concentrations en carbonate sur SS 304L dans 120 mmol.L<sup>-1</sup> de NaCl à 40 % en saccharose pH 7 Figure 62. La première constatation est que la variation de la concentration en ions carbonates n'a pas une influence significative sur l'offset dans la gamme de 10 - 36 mmol.L<sup>-1</sup>. Il pourrait être intéressant de vérifier l'effet des carbonates à d'autres pH. Concernant la valeur des pentes, celles-ci sont différentes et ne varient indépendamment de la concentration en ions carbonate.

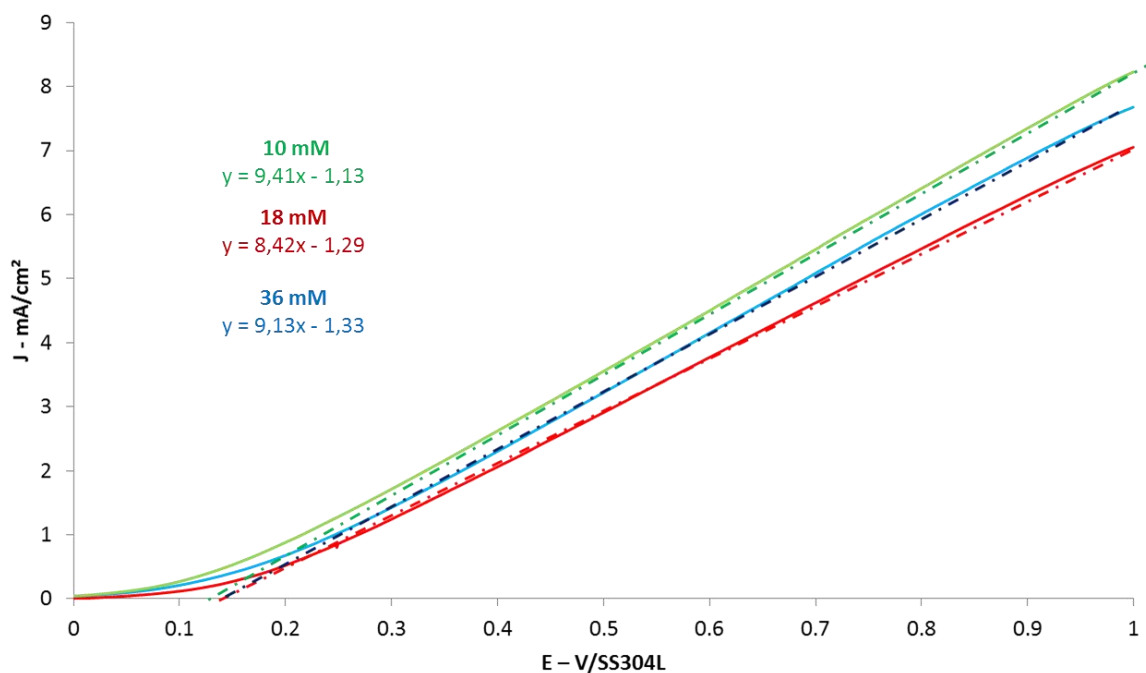


Figure 62 : Voltampérométrie de 1V à 0V/SS304L sur acier 304L dans 120 mmol.l<sup>-1</sup> de NaCl à pH 7 (40% de sucre), à différentes concentrations CBS ; [CBS] 36 mmol.l<sup>-1</sup>: bleu ; 18 mmol.l<sup>-1</sup>: rouge ; 10 mmol.l<sup>-1</sup>: verte.

## IV. Conclusions

Cette partie a permis de montrer qu'il était possible d'obtenir des courants proches de ceux obtenus par la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>, en modifiant la viscosité de la solution et la configuration des électrodes.

Sur nickel, le fait d'imposer le potentiel de départ durant un temps de 3 s permet de stabiliser la réponse électrochimique et diminue l'*offset*. De la même façon, sur acier 304L, le fait d'imposer une durée  $t = 8s$  au potentiel de départ permet de stabiliser la réponse électrochimique.

Concernant le modèle, les résultats sur nickel ont montré des résultats très proches (rapport résultats mesurés/résultats théoriques = 0,6). Ceux obtenus sur aciers inoxydables sont un peu plus éloignés (rapport résultats mesurés/résultats théoriques = 2,5), il est donc nécessaire de perfectionner le modèle en modifiant des hypothèses ou en modifiant la valeur du champ uniforme en la calculant à l'aide d'équation.



On a pu aussi voir que l'*offset* varie avec la composition du matériau (Ni : 0,50 V/Ni ; 304L : 0,19 V/AISI304L ; 430 : 0,1 V/AISI430), et sur acier inoxydable 304L en fonction du pH. Mais il ne dépend pas de la concentration en carbonate (dans le domaine de concentration attendu dans la sueur).

La valeur des pentes est très similaire sur les aciers inoxydables autour de  $9,5 \text{ A.m}^{-2}.\text{V}^{-1}$ , mais elle est plus faible sur nickel ( $74 \text{ A.m}^{-2}.\text{V}^{-1}$ ). D'après le modèle théorique la valeur des pentes est indépendante de la composition du matériau, mais nous ne savons expliquer pourquoi il existe cette différence expérimentalement.



# Conclusions générales et perspectives

---

La société Impeto Medical a conçu une technologie permettant de diagnostiquer les neuropathies périphériques des petites fibres nerveuses de manière, rapide et non invasive, afin de détecter plusieurs maladies de manière précoce. Les tests cliniques sont actuellement réalisés sur des électrodes en aciers inoxydables 304L. Afin de déterminer un nouvel acier inoxydable ayant de meilleures propriétés (plus sensible à la variation en chlorure), nous avons d'abord recherché par une étude bibliographique ces aciers inoxydables biocompatibles. Trois aciers ont donc pu être identifiés : les aciers inoxydables 430, 430T et le D2205.

Ainsi nous avons tout d'abord étudié leur sensibilité à la variation de la concentration en ions chlorure par étude de leur comportement à la corrosion. Cette étude nous a permis de sélectionner l'acier 430, comme matériau potentiel de remplacement. Cet acier est en effet est sensible à de plus bas potentiel que l'acier 304L. De plus, l'acier 430 est économiquement avantageux par rapport au 304L car il ne contient pas de nickel. Il semblerait donc être le meilleur substitut possible. Ensuite les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance en oxydation nous ont permis de conclure qu'il doit exister à la surface des aciers deux couches superposées avec des propriétés différentes.

Enfin, il était important pour pouvoir corréler les résultats expérimentaux à ceux obtenus par la technologie d'optimiser nos mesures. Parmi les stratégies développées, celle consistant à diminuer la diffusion des ions chlorure en augmentant la viscosité par ajout d'une molécule a donné satisfaction. En effet, cela nous a permis d'obtenir des courants proches (de l'ordre du mA) de ceux obtenus *in vivo*. Ces résultats ont non seulement été confirmés sur acier inoxydable 304L mais aussi sur acier inoxydable 430.

De plus, il existe un *offset* dans la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>, et nous avons déterminé quels paramètres étaient susceptibles de le faire varier. Nos résultats montrent que l'*offset* dépend du matériau d'électrode (plus faible sur 430 que sur 304L). Le pH a également une influence sur la valeur de l'*offset*, son augmentation entraînant celle de l'*offset*. Enfin, la concentration en carbonate ne semble pas jouer de rôle significatif, dans la faible gamme choisie.

Dans les perspectives de ce travail, il est important de finaliser les études menées par spectroscopie d'impédance électrochimique et les circuits équivalents associés. Il serait aussi nécessaire de réaliser des études de la surface des électrodes avant et après leur utilisation *in vivo* et *in vitro*, en réalisant des études par XPS pour déterminer la composition et si possible la structure des couches d'oxydes sur les différents matériaux.

Les études préliminaires sur l'*offset* montrent que celui-ci varie avec plusieurs paramètres il faudrait donc approfondir la recherche et des expériences complémentaires afin de s'assurer et de comprendre l'influence du pH et de la concentration en tampon carbonate.

Par ailleurs, il sera nécessaire d'approfondir l'étude du vieillissement des électrodes afin d'estimer de façon rigoureuse leur durée de vie. Une étude comparative entre les échantillons vieillis *in vitro* et en milieu réel permettra de modéliser le comportement à long terme des électrodes et prévoir leur remplacement.





# Bibliographie

---

- [1] G. Lauria and R. Lombardi, "Skin biopsy: a new tool for diagnosing peripheral neuropathy.," *BMJ*, vol. 334, no. 7604, pp. 1159–62, 2007.
- [2] Organisation Mondiale de la Santé,  
"http://www.who.int/features/factfiles/diabetes/facts/fr/," consulté le 10 octobre 2015.
- [3] M. H. Ayoub, "Caractérisation électrochimique de matériaux d'électrodes d'un dispositif capteur pour le diagnostic clinique du dysfonctionnement sudomoteur," Thèse de doctorat : Chimie Physique Chimie Analytique, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [4] P. Zimmet, K. G. M. M. Alberti, and J. Shaw, "Global and societal implications of the diabetes epidemic," *Nature*, vol. 414, pp. 782–787, 2001.
- [5] H. Sone, S. Mizuno, and N. Yamada, "Vascular risk factors and diabetic neuropathy.," *N. Engl. J. Med.*, vol. 352, no. 18, pp. 1925–1927, 2005.
- [6] A. B. Stefaniak and C. J. Harvey, "Dissolution of materials in artificial skin surface film liquids.," *Toxicol. In Vitro*, vol. 20, no. 8, pp. 1265–83, 2006.
- [7] P. M. Quinton and M. M. Reddy, "Cl<sup>-</sup> conductance and acid secretion in the human sweat duct.," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 574, pp. 438–46, 1989.
- [8] P. Brunswick and N. Bocquet, "Système d'analyse électrophysiologique," N° 0753461, 2009.
- [9] B. I. Freedman, D. W. Bowden, S. C. Smith, J. Xu, and J. Divers, "Relationships between electrochemical skin conductance and kidney disease in Type 2 diabetes.," *J. Diabetes Complications*, vol. 28, no. 1, pp. 56–60, 2013.
- [10] A. G. Smith, M. Lessard, S. Reyna, M. Doudova, and J. R. Singleton, "The diagnostic utility of Sudoscan for distal symmetric peripheral neuropathy.," *J. Diabetes Complications*, vol. 28, no. 4, pp. 511–516, 2014.
- [11] K. Khalfallah, H. Ayoub, J. H. Calvet, X. Neveu, P. Brunswick, S. Griveau, V. Lair, M. Cassir, and F. Bedioui, "Noninvasive Galvanic Skin Sensor for Early Diagnosis of

- Sudomotor Dysfunction : Application to Diabetes,” *IEEE Sens. J.*, vol. 12, p. 456-463, 2012.
- [12] H. Gin and V. Rigalleau, “Dépistage de la neuropathie périphérique : quels outils ?,” *Diabetes Metab.*, vol. 28, pp. 250–254, 2002.
- [13] K. Orstavik, C. Weidner, R. Schmidt, M. Schmelz, M. Hilliges, E. Jorum, H. Handwerker, and E. Torebjörk, “Pathological C-fibres in patients with a chronic painful condition,” *Brain*, vol. 126, pp. 567–578, 2003.
- [14] H. Ayoub, S. Griveau, V. Lair, P. Brunswick, M. Cassir, and F. Bedioui, “Electrochemical Characterization of Nickel Electrodes in Phosphate and Carbonate Electrolytes in View of Assessing a Medical Diagnostic Device for the Detection of Early Diabetes,” *Electroanalysis*, vol. 22, no. 21, pp. 2483–2490, 2010.
- [15] H. Ayoub, V. Lair, S. Griveau, P. Brunswick, F. Bédioui, and M. Cassir, “SUDOSCAN Device for the Early Detection of Diabetes : In Vitro Measurement versus Results of Clinical Tests,” *Sens. Lett.*, vol. 9, no. 6, pp. 2147–2149, 2011.
- [16] H. Ayoub, V. Lair, S. Griveau, A. Galtayries, P. Brunswick, F. Bedioui, and M. Cassir, “Ageing of nickel used as sensitive material for early detection of sudomotor dysfunction,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 2724–2731, 2012.
- [17] H. Ayoub, V. Lair, S. Griveau, P. Brunswick, J. H. Zagal, F. Bedioui, and M. Cassir, “Electrochemical Kinetics of Anodic Ni Dissolution in Aqueous Media as a Function of Chloride Ion Concentration at pH Values Close to Physiological Conditions,” *Electroanalysis*, vol. 24, no. 2, pp. 386–391, 2012.
- [18] H. Ayoub, V. Lair, S. Griveau, P. Brunswick, F. Bedioui, and M. Cassir, “Electrochemical Characterization of Stainless Steel as a New Electrode Material in a Medical Device for the Diagnosis of Sudomotor Dysfunction,” *Electroanalysis*, vol. 24, no. 6, pp. 1324–1333, 2012.
- [19] P.-J. Cunat, *L'acier inoxydable:un matériau sain*, Bruxelles, Euro Inox. 2000.
- [20] T. Newson, *Stainless Steels - Applications, Grades and Human Exposure*, Aplicainox. Octobre 2001. <http://aplicainox.org/sitio/wp-content/uploads/2010/11/02D1.pdf> consulté le 20 octobre 2015.



- [21] B. Baroux, *La corrosion des métaux Passivité et corrosion localisé*, Paris, Dunod. 2014.
- [22] D. Surpi, *Acciai inossidabili*, Italie, Gruppo Luc. 2011.
- [23] T. Santonen and H. Stockmann, *Review on toxicity of stainless steel*, Finlande, Finnish Institute of Occupational Health, 2010.  
[http://www.ttl.fi/en/publications/Electronic\\_publications/Documents/Stainless\\_steel.pdf](http://www.ttl.fi/en/publications/Electronic_publications/Documents/Stainless_steel.pdf)  
 f consulté le 20 octobre 2015
- [24] H. J. Cross, J. Beach, L. S. Levy, S. Sadhra, T. Sorahan, and C. Mcroy, *Manufacture, processing and use of stainless steel : a review of health effects*, EUROFER. 1999.
- [25] P. Haudrechy, J. Foussereau, B. Mantout, and B. Baroux, "Nickel release from nickel-plated metals and stainless steels," *Contact Dermatitis*, vol. 31, pp. 249–255, 1994.
- [26] P. Haudrechy, B. Mantout, A. Frappaz, D. Rousseau, G. Chabeau, M. Faure, and A. Claudy, "Nickel release from stainless steels," *Contact Dermatitis*, vol. 37, pp. 113–117, 1997.
- [27] A. Kocijan, M. Conradi, and P. M. Schön, "Austenitic and duplex stainless steels in simulated physiological solution characterized by electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy studies.," *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*, vol. 100, no. 3, pp. 799–807, 2012.
- [28] H. Luo, C. F. Dong, X. G. Li, and K. Xiao, "The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride," *Electrochim. Acta*, vol. 64, pp. 211–220, 2012.
- [29] D. Han, Y. M. Jiang, C. Shi, B. Deng, and J. Li, "Effect of temperature, chloride ion and pH on the crevice corrosion behavior of SAF 2205 duplex stainless steel in chloride solutions," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 1018–1025, 2012.
- [30] A. Kocijan, Č. Donik, and M. Jenko, "Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 5, pp. 2083–2098, 2007.
- [31] C. Abreu, M. Cristóbal, R. Losada, X. Nóvoa, G. Pena, and M. . Pérez, "Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 17–18, pp. 3049–3056, 2004.

- [32] S. Fajardo, D. M. Bastidas, M. Criado, and J. M. Bastidas, "Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides," *Electrochim. Acta*, vol. 129, pp. 160–170, 2014.
- [33] M. A. M. Ibrahim, S. S. Abd El Rehim, and M. M. Hamza, "Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 1, pp. 80–85, 2009.
- [34] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, "Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1796–1806, 2008.
- [35] L. Peguet, B. Malki, and B. Baroux, "Effect of austenite stability on the pitting corrosion resistance of cold worked stainless steels," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 493–498, 2009.
- [36] L. Peguet, B. Malki, and B. Baroux, "Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1933–1948, 2007.
- [37] M. Drogowska, H. Menard, and L. Brossard, "Pitting of AISI 304 stainless steel in bicarbonate and chloride solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, pp. 169–177, 1997.
- [38] Z. Bou-Saleh, A. Shahryari, and S. Omanovic, "Enhancement of corrosion resistance of a biomedical grade 316LVM stainless steel by potentiodynamic cyclic polarization," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 11, pp. 4727–4737, 2007.
- [39] A. Kocijan, M. Conradi, and P. M. Schön, "Austenitic and duplex stainless steels in simulated physiological solution characterized by electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy studies," *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*, vol. 100, no. 3, pp. 799–807, 2012.
- [40] M. Conradi, P. M. Schön, A. Kocijan, M. Jenko, and G. J. Vancso, "Surface analysis of localized corrosion of austenitic 316L and duplex 2205 stainless steels in simulated body solutions," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 1–2, pp. 708–713, 2011.
- [41] A. Kocijan, D. K. Merl, and M. Jenko, "The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 776–783, 2011.

- [42] G. Herting, I. Odnevall Wallinder, and C. Leygraf, "Metal release from various grades of stainless steel exposed to synthetic body fluids," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 1, pp. 103–111, 2007.
- [43] J. A. Platt, A. Guzman, A. Zuccari, D. W. Thornburg, B. F. Rhodes, Y. Oshida, and B. K. Moore, "Corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel," *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.*, vol. 112, pp. 69–79, 1997.
- [44] U. Heubner, *Stainless Steel – When Health Comes First*, Belgique, Euro Inox., vol. 2. 2009.
- [45] P. Cunat, "Aciers inoxydables Propriétés . Résistance à la corrosion," *Tech. l'ingénieur*, vol. m4541, pp. 1–31, 2000.
- [46] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, Presse Polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 1997.
- [47] G. Okamoto, "Passive Film of 18-8 Stainless Steel Structure and its Function," *Corros. Sci.*, vol. 13, pp. 471–489, 1973.
- [48] K. E. Heusler, D. Landolt, and S. Trasatti, "Electrochemical Corrosion Nomenclature," *Pure Appl. Chem.*, vol. 61, no. 1, pp. 19–22, 1989.
- [49] E. Lislovs and A. . Bond, "Anodic polarization behavior of high-purity 13 and 18 % Cr stainless steels," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 6, pp. 719–722, 1975.
- [50] T. Hong, T. Ogushis, and M. Nagumo, "The Effect of Chromium Enrichment in the Film Formed by Surface Treatments on the Corrosion Resistance of Type 430 Stainless Steel," *Corros. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 881–888, 1996.
- [51] E. Casademont and H. Roux De Balmann, "Electrodialyse," *Techniques de l'ingénieur*, vol. j2840, pp. 1–4, 2006.
- [52] J. Craig and R. D. O'Neill, "Electrosynthesis and permselective characterisation of phenol-based polymers for biosensor applications," *Anal. Chim. Acta*, vol. 495, no. 1–2, pp. 33–43, 2003.
- [53] A. Ciszewski and G. Milczarek, "A New Nafion-Free Bipolymeric Sensor for Selective and Sensitive Detection of Nitric Oxide," *Electroanalysis*, vol. 10, no. 11, pp. 791–793, 1998.

- [54] J. Pinson and F. Podvorica, "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 5, pp. 429–439, 2005.
- [55] S. a. Rothwell, S. J. Killoran, E. M. Neville, A. M. Crotty, and R. D. O'Neill, "Poly(o-phenylenediamine) electrosynthesized in the absence of added background electrolyte provides a new permselectivity benchmark for biosensor applications," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 7, pp. 1078–1081, 2008.
- [56] R. a. Zangmeister, J. J. Park, G. W. Rubloff, and M. J. Tarlov, "Electrochemical study of chitosan films deposited from solution at reducing potentials," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5324–5333, 2006.
- [57] D. Dupuis, "Mesure de la viscosité Viscosimètres et rhéomètres," *Tech. l'ingénieur*, no. r2351, pp. 1–16, 2008.
- [58] B. L. E. Neindre, "Viscosité - Définitions et dispositifs de mesure," *Tech. l'ingénieur*, no. k478, pp. 1–12, 2004.
- [59] S. A. M. Refaey, F. Taha, and A. M. A. El-Malak, "Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup> anions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 114–120, 2005.
- [60] A. Calmet, A. Amar, S. Griveau, V. Lair, E. Sutter, F. J. Recio, P. Brunswick, F. Bedioui, and M. Cassir, "Corrosion behavior of biocompatible stainless steels in physiological medium for non-invasive diagnosis of small fiber neuropathies applications," *Electroanalysis*, DOI : 10.1002/elan.201500307, 2015.
- [61] X. Cheng, X. Li, and C. Du, "Properties of passive film formed on 316L / 2205 stainless steel by Mott-Schottky theory and constant current polarization method," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 54, no. 13, pp. 2239–2246, 2009.
- [62] M. R. Barbosa, J. A. Bastos, J. J. Â. Garc, and F. Vicente, "Chloride role in the surface of nickel electrode," vol. 44, pp. 957–965, 1998.
- [63] M. Attarchi, M. Mazloumi, I. Behkam, and S. K. Sadrnezhad, "EIS study of porous NiTi biomedical alloy in simulated body fluid," *Mater. Corros.*, vol. 60, no. 11, pp. 871–875, 2009.

- [64] R. Babic, “Semiconducting properties of passive films on AISI 304 and 316 stainless steels,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 358, pp. 143–160, 1993.
- [65] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, “Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, pp. C452–C457, 2010.
- [66] M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, “Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 12, pp. C424–C428, 2011.
- [67] Mathlouthi, *Les Propriétés physiques et chimiques du saccharose*, CEDUS.
- [68] E. Nardone, T. Dey, and P. G. Kevan, “The effect of sugar solution type, sugar concentration and viscosity on the imbibition and energy intake rate of bumblebees,” *J. Insect Physiol.*, vol. 59, no. 9, pp. 919–33, 2013.
- [69] A. Calmet, K. Khalfallah, H. Ayoub, V. Lair, S. Griveau, P. Brunswick, F. Bedioui, and M. Cassir, “Small fiber neuropathy diagnosis by a non-invasive electrochemical method: mimicking the in-vivo responses by optimization of electrolytic cell parameters,” *Electrochim. Acta*, vol. 140, pp. 37–41, 2014.
- [70] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, “Modern Electrochemistry 1 : Ionics,” Second Edi., Kluwar Academic Publishers, 2002, Chap 4.
- [71] C. Gabrielli and H. Takenouti, “Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques dynamiques,” *Tech. l’ingénieur*, vol. cor811, pp. 1–22, 2010.



# Annexes :

## Annexe 1 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### 1) Principe

L'impédance est une grandeur définie en chaque point d'une courbe de polarisation  $I(E)$  par le rapport de la tension sur le courant, ou encore par l'inverse de la pente de la courbe  $I(E)$  en un point de fonctionnement donné. Elle s'applique initialement pour un système linéaire, ou dans des conditions telles que le système puisse être considéré comme linéaire autour du point de fonctionnement : l'impédance ( $Z$ ) doit être constante autour de ce point  $I(E)$ , (Figure 1).

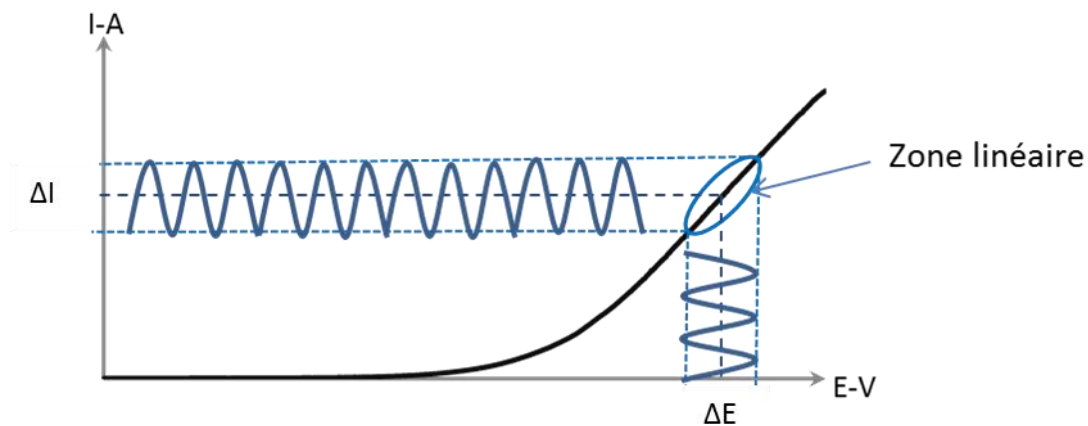


Figure 1 : Courbe Intensité-Potentiel Principe de l'analyse d'un système non linéaire.

Le principe en est le suivant : en appliquant un signal d'entrée sinusoïdal, le signal de sortie est sinusoïdal également mais déphasé, et l'impédance correspond alors au rapport des deux signaux, donc à la fonction de transfert du système en un point donné.

Dans notre cas, le signal d'entrée peut être un potentiel qui s'exprime suivant l'équation (1), et le signal de sortie est alors le courant, Eq. (2).

$$E = \Delta E. \sin \omega t = \Delta E. \exp(j\omega t) \quad (1)$$

$$I = \Delta I. \sin(\omega t + \varphi) = \Delta E. \exp j(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

Avec E : le potentiel en V  
 $\Delta E$  : amplitude du signal d'entrée en V  
I : l'intensité en A  
 $\Delta I$  : amplitude du signal de sortie en A  
 $\omega$  : pulsation  $\omega = 2\pi f$  avec f la fréquence en Hz  
t : la durée en s  
j : le nombre complexe tel que  $j^2=1$   
 $\varphi$  : le déphasage de I par rapport à E

La loi d'Ohm généralisée exprime la relation entre courant et tension, soit l'impédance suivant l'équation (3). Les équations (4) et (5) donnent alors l'expression de l'impédance, qui est de manière générale un nombre complexe, en coordonnées dites de Bode et de Nyquist respectivement.

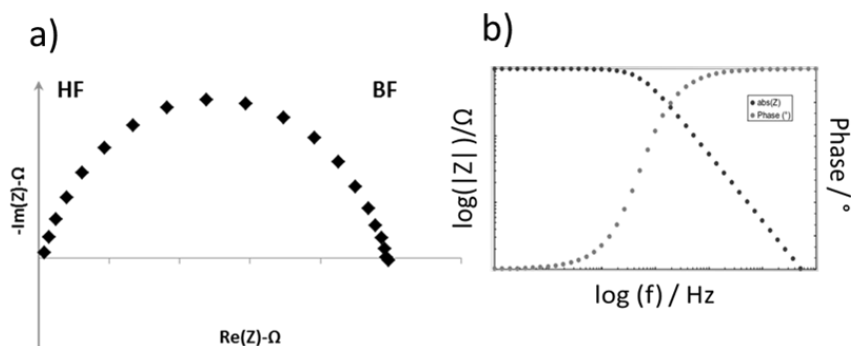
$$Z = \frac{E}{I} \quad (3)$$

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \exp(-j\varphi) \text{ équation de Bode (4)}$$

$$Z = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \text{ équation de Nyquist (5)}$$

Ainsi deux représentations sont possibles (Figure 2). La représentation de Nyquist qui consiste à représenter l'extrémité du vecteur Z dans le plan imaginaire ( $\vec{Z} = \text{Re} \times \vec{1} + \text{Im} \times \vec{j}$  vecteur Fresnel) pour chaque fréquence. Cette représentation  $\text{Im}(Z)=f(\text{Re}Z)$  est le diagramme de Nyquist, paramétré en fréquence.

La représentation de Bode prend en compte trois grandeurs : la fréquence du signal, le module de Z ( $|Z| = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$ ), et la phase  $\phi$  ( $\phi = \arctan(-\text{Im}/\text{Re})$ ).



**Figure 2 : Représentation graphique de l'impédance, a : représentation de Nyquist des électrochimistes, b : représentation de Bode.**



La décomposition de ces diagrammes permet d'accéder à des contributions élémentaires par analogie électrique avec des combinaisons d'éléments simples (résistance (R), capacité (C) ...) en association parallèle ou en série et des combinaisons plus complexes pour traduire l'ensemble de la réponse du système.

## 2) Utilisation des diagrammes

### a) Diagramme de Nyquist :

Grâce à ce type de diagramme, il est possible de déterminer plusieurs caractéristiques du système étudié.

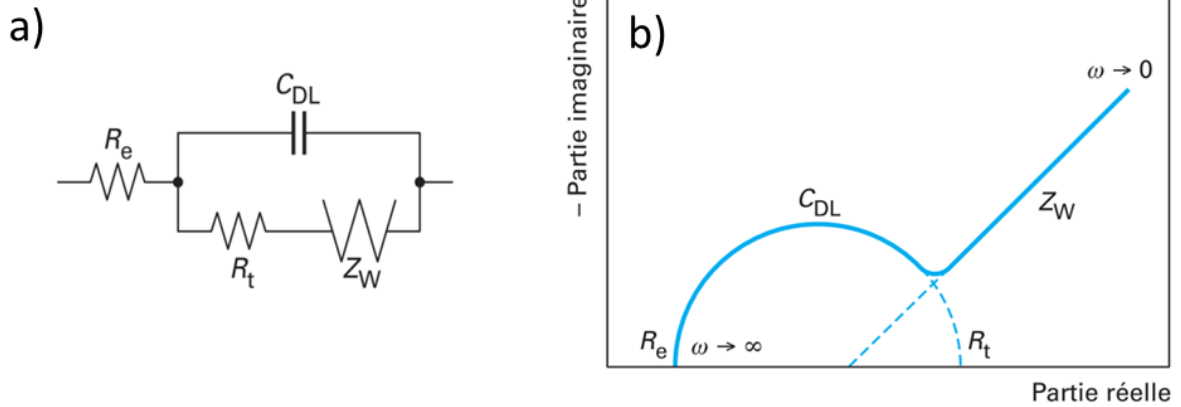
L'interception à haute fréquence du diagramme avec l'axe des abscisses correspond à la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) et l'interception aux plus basses fréquences correspond à la résistance totale du circuit, que l'on peut nommer aussi résistance en courant continu  $R_{dc}$ , car, en ce point, la fréquence est nulle. Il est possible de vérifier la valeur de  $R_{dc}$ , en utilisant les résultats de la voltampérométrie et en calculant la pente  $U/I$  pour obtenir  $R_{dc}$ . C'est un moyen de s'assurer que la gamme de fréquences utilisées est suffisante.

La résistance de polarisation  $R_{pol}$  (eq. 6) s'obtient alors par la différence entre  $R_{dc}$  et  $R_e$ .

$$R_{pol} = R_{dc} - R_e \quad (6)$$

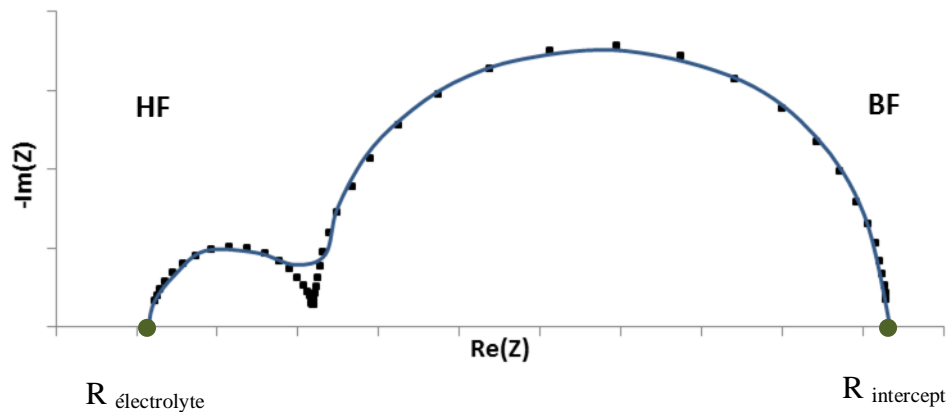
De plus, il est possible de décomposer  $R_{pol}$  et de suivre son évolution en fonction du temps en vue de déterminer une loi cinétique.

Le circuit de Randles est le circuit électrique équivalent fréquemment utilisé lorsqu'on étudie l'impédance d'un système en solution. Il est constitué de la résistance d'électrolyte  $R_e$ , la capacité de double couche  $C_{dl}$ , la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , ainsi que l'impédance de diffusion dite « de Warburg »  $Z_w$  [71] (Figure 3).



**Figure 3 : a) Circuit électrique équivalent de Randles, b) diagramme de Nyquist du circuit de Randles**  
(source : *Techniques de l'ingénieur* [71]).

Lorsque l'on trace un diagramme d'impédance du type Nyquist il est possible de ne pas observer un seul demi-cercle mais une courbe qui donne la somme de plusieurs demi-cercles (Figure 4). Néanmoins, ce circuit ne peut pas être généralisé aussi simplement. L'allure des demi-cercles n'est pas toujours aussi nette et le diagramme peut être constitué de la somme de plusieurs circuits, chacun associé à une contribution.



**Figure 4 : Diagramme de Nyquist : résultat obtenu courbe bleu, décomposition point noir.**

Comme décrit dans la partie précédente on peut déterminer le  $R_{dc \text{ Nyquist}}$  et le comparer au  $R_{dc \text{ volta}}$  calculé à partir de la pente  $U/I$ .

$$R_{dc \text{ volta}} = \frac{U}{I} = \frac{1}{\text{pente de la voltampérométrie}} \Leftrightarrow R_{dc \text{ volta}} = R_{dc \text{ intercept BF}}$$

Si  $R_{dc \text{ volta}} \neq R_{dc \text{ intercept BF}}$ , alors il faut modifier la gamme de fréquences, notamment utiliser des fréquences plus basses. Il y a deux possibilités en termes d'analyse :

- $R_{total} < R_{dc \text{ intercept } BF}$  : on introduit une résistance en parallèle avec une capacité (R//C) ayant des valeurs négatives relatif à un mécanisme d'adsorption à la surface de l'électrode (Figure 5).
- $R_{total} > R_{dc \text{ intercept } BF}$  (on a donc à la suite du premier demi-cercle un deuxième), et d'autres mécanismes sont à prendre en compte.

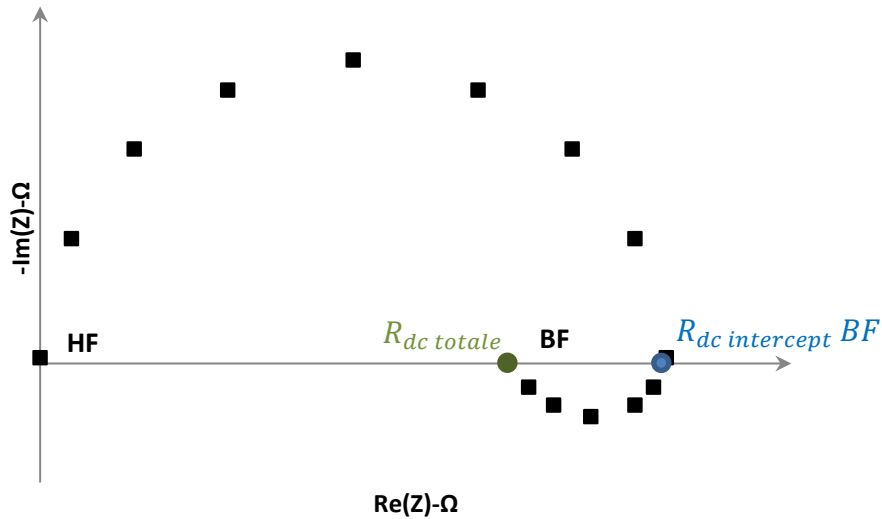


Figure 5 : Diagramme de Nyquist.

## b) Diagramme de Bode

Le diagramme de Bode met en jeu trois paramètres. Généralement, lorsque la fréquence diminue l'impédance augmente. La largeur des pics (courbe Phase  $Z=f(\log f)$ ) et leur nombre nous donnent des informations sur le nombre de mécanismes mis en jeu (Figure 6).

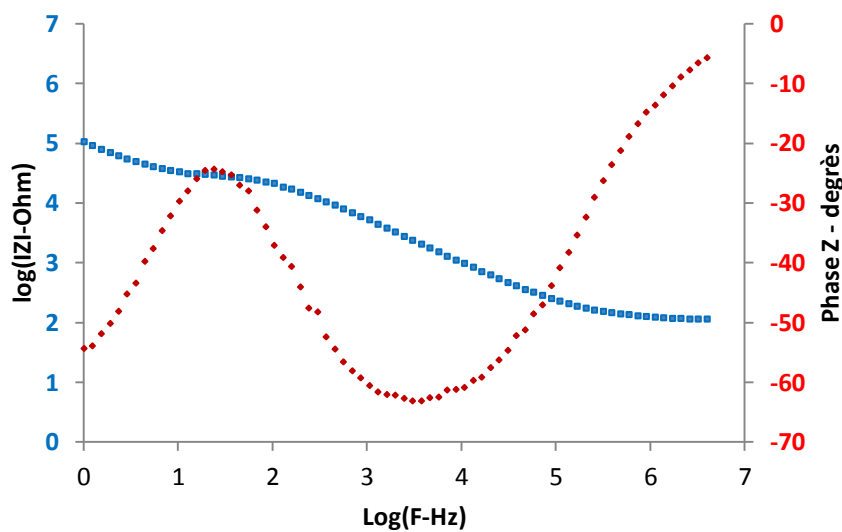


Figure 6 : Diagramme de Bode.

### 3) Linéarité :

Pour déterminer le domaine de linéarité du système ou, en d'autres termes, la gamme d'amplitude applicable, nous avons deux possibilités :

- à partir de la voltampérométrie : selon le point de fonctionnement considéré, l'amplitude du signal sera plus ou moins grande. Par exemple, comme illustré sur la courbe de la Figure 30, à 0,8 V le domaine de linéarité est de l'ordre de  $\pm 0,04\text{V}$  alors qu'à 0,6 V il est de l'ordre de  $\pm 0,02\text{V}$  (Figure 7).

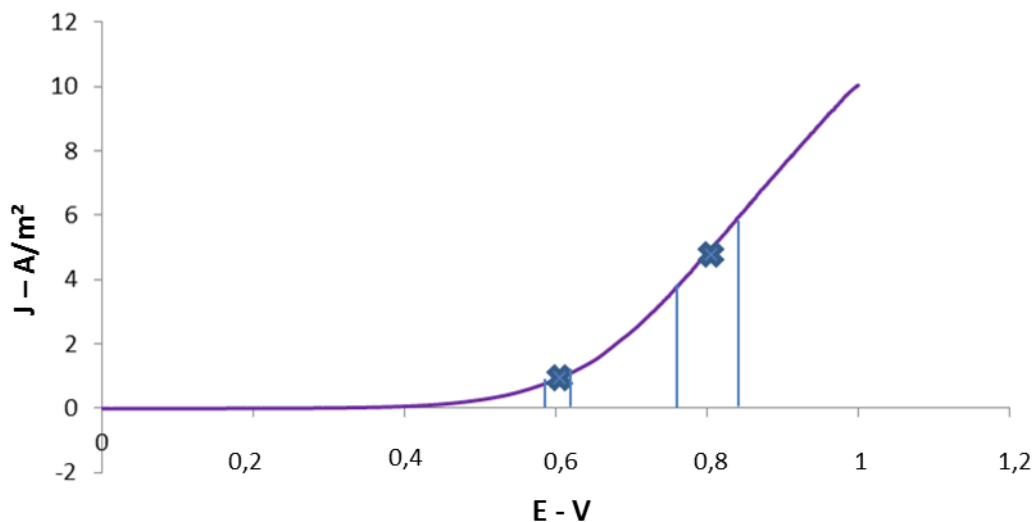


Figure 7: Exemple de courbe de voltampérométrie de 1 V à 0V à 100 mV/s.

- à partir des diagrammes d'impédance acquis pour différentes amplitudes du signal. Tant que les diagrammes d'impédance se superposent, cela signifie que l'impédance est constante quelle que soit l'amplitude et donc le système est linéaire dans cette gamme d'amplitude.

### 4) Vérification de la stabilité de la mesure

Le système doit être stable au moins pendant la durée de la mesure, ce qui permet de préciser la gamme de fréquences à appliquer. Ainsi, pour vérifier ce critère, il faut que les deux diagrammes enregistrés successivement dans le sens des fréquences décroissantes puis

croissantes (aller-retour en fréquences) se superposent (Figure 8). Le fait que le système ne soit pas stable peut provenir de la solution ou encore de l'électrode.

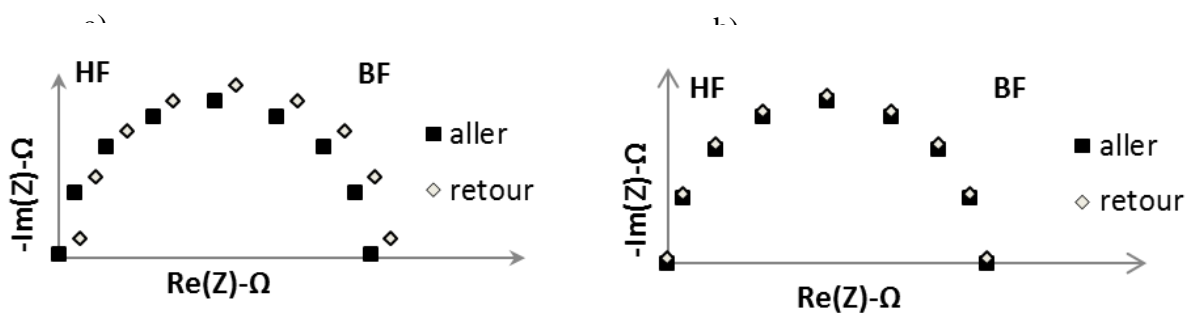


Figure 8 : Diagramme de Nyquist : a: aller-retour superposable --> système stable, b : aller-retour non superposable --> système non stable.



# Table des illustrations

---

Figure 1 : Schéma des glandes sudoripares chez un patient sain et un patient malade. ....	13
Figure 2 : Photo du principe d'utilisation de l'appareil Sudoscan <sup>TM</sup> (électrodes 1-2 : paume des mains, électrode 3-4 : plante des pieds). ....	15
Figure 3 : Principe et fonctionnement des glandes sudoripares sous l'imposition de basses tensions chez un sujet sain et un sujet atteint de neuropathies périphériques. 1 : Imposition du potentiel ; 2 : Flux de $\text{Cl}^-$ à l'électrode ; 3 : Les ions $\text{Cl}^-$ réagissent avec la surface de l'électrode ; 4 : Génération d'un courant ; 5 : Calcul de la conductance ( <i>Electrochemical skin conductances</i> : <i>ESC</i> ) d'après les courants obtenus grâce à un algorithme. ....	16
Figure 4 : Allure typique de réponse électrochimique obtenue lors d'une mesure expérimentale sur un patient par la technologie Sudoscan <sup>TM</sup> . ....	17
Figure 5 : Voltampérogrammes linéaires sur électrode de nickel en milieu tampon carbonate (CBS : $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ , $\text{pH}=6.4$ ) contenant différentes concentrations en NaCl (1 : $0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; 2 : $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; 3 : $60 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; 4 : $90 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; et 5 : $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) [14]. ....	18
Figure 6 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée. ....	19
Figure 7 : Voltampérométries linéaires sur électrode d'acier inoxydable 304L en milieux tampon carbonate ( $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ , $\text{pH}=6,4$ ) contenant différentes concentrations en NaCl (1 : 0 ; 2 : 20 ; 3 : 30 ; 4 : 45 ; 5 : 60 ; 6 : 75 ; 7 : 90 ; et 8 : $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) [18]. ....	21
Figure 8 : Diagramme de Schaffer : famille d'aciers inoxydables (source : <a href="http://www.keytometals.com/">http://www.keytometals.com/</a> , <i>Lean Duplex Stainless Steel</i> ). ....	23
Figure 9: Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables selon Okamoto [47] .....	29
Figure 10 : Modèle bicouche du film passif (Source : Techniques de l'Ingénieur, P-J Cunat m4541). ....	29
Figure 11 : Exemple d'une propagation de piquûre en milieu chlorure (Source : Techniques de l'Ingénieur M4541). ....	31

Figure 12 : Allure typique d'une courbe de polarisation J-E aller (bleu) et retour (verte) pour un acier inoxydable. Détermination des potentiels de piqûres et de repassivation. ....	32
Figure 13 : Courbe cyclique de polarisation dans une solution carbonatée (pH 8.25) à différentes concentrations en chlorures sur l'acier inoxydables avec une basse teneur en nickel (d'après Fajardo et al. [32] ). ....	34
Figure 14 : Courbe de polarisation sur acier inoxydable duplex 2205 dans une solution alcaline à différent pH contenant 10% de NaCl. (Source Luo et al. [28]). ....	35
Figure 15 : Photo de membrane d'électrodialyse NEOSEPTA (source : <a href="http://www.astom-corp.jp/">http://www.astom-corp.jp/</a> ) ....	42
Figure 16 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée : Montage 1. ....	45
Figure 17 : Schéma du montage de l'électrode de travail décomposé : Montage 2. ....	46
Figure 18 : Montage de l'électrode de travail a) Schéma du montage décomposé, b) photo du montage vue de haut, c) photo du montage vue de profil : Montage 3. ....	47
Figure 19 : Montage de l'électrode de travail : schéma du montage décomposé : Montage 4. ....	47
Figure 20 : Schéma du montage à trois électrodes de nickel (ou acier) dans une solution de NaCl à $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ : Montage 5. ....	48
Figure 21 : Viscosimètre Cannon-Fenske à routine [57]. ....	52
Figure 22 : Photo du densimètre Anton Paar, ( <i>manuel technique</i> ). ....	52
Figure 23 : (a) Evolution des courbes de polarisation obtenues sur acier inoxydable 304L dans NaCl : (1) $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; (2) $60 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; (3) $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; (4) $5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; (5) $0 \text{ mmol.L}^{-1}$ à balayage aller à $1 \text{ mV.s}^{-1}$ ; (b) courbe de polarisation sur un acier inoxydable austénitiques en présence de $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ de NaCl, trait plein : balayage aller, pointillés : balayage retour, $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	58
Figure 24 : Courbes de polarisation obtenues dans une solution carbonatée à pH 7 sur acier inoxydable duplex D2205 dans $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ : trait plein et $0 \text{ mmol.L}^{-1}$ : pointillé. ....	59
Figure 25 : Histogramme représentant la variation de $J_{\text{palier}}$ et $E_{\text{piq}}$ en fonction du matériau et de la concentration en ions chlorure ; bleu foncé : $120 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; bleu clair : $36 \text{ mmol.L}^{-1}$ . ..	61



Figure 26 : Potentiel de piqûration ( $E_{piq}$ ) en fonction du logarithme de la concentration en chlorure (a) AISI 304L, (b) AISI 430 (pH 7, 25 °C).....	62
Figure 27 : Exemple d'un diagramme de Bode réalisé sur acier inoxydable 304L dans 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl pH 7 (potentiostat VSP Biologic Science Instruments).....	66
Figure 28 : Diagramme de Nyquist représentant la stabilité du système : (rouge) aller HF → BF ; (vert) retour BF → HF ; (bleu) HF → BF, amplitude : 10 mV, 10 <sup>-2</sup> Hz à 10 <sup>6</sup> Hz.....	67
Figure 29 : Exemple d'un diagramme de Bode obtenu sur acier inoxydable 304L dans 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl à pH 7 : Détermination de la résistance d'électrolyte $R_e$ . ....	68
Figure 30 : Variation de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ) en fonction de la concentration en chlorure de sodium sur les aciers inoxydables : 304L (rouge) ; 430 (vert) ; 430T (bleu) ; D2205 (violet). ....	69
Figure 31 : Diagrammes de Bode obtenus sur acier inoxydable 304L dans des solutions à pH 7 contenant différentes concentrations en NaCl : 120 mmol.L <sup>-1</sup> (rouge) ; 90 mmol.L <sup>-1</sup> (violet) ; 60 mmol.L <sup>-1</sup> (bleu) ; 36 mmol.L <sup>-1</sup> (verte). ....	70
Figure 32 : Diagrammes de Bode corrigés obtenus sur acier inoxydable 304L dans des solutions pH 7 contenant différentes concentrations en NaCl : 120 mmol.L <sup>-1</sup> (rouge) ; 90 mmol.L <sup>-1</sup> (violet) ; 60 mmol.L <sup>-1</sup> (bleu) ; 36 mmol.L <sup>-1</sup> (verte). ....	71
Figure 33 : Diagrammes de Bode obtenus dans une solution de NaCl à 120 mmol.L <sup>-1</sup> à pH 7 sur différents aciers inoxydables : 304L (triangles verts) ; 430 (ronds bleus) ; 430T (carrés violets) ; D2205 (losanges rouges). ....	72
Figure 34 : Diagrammes de Bode corrigés obtenus dans une solution de NaCl à 120 mmol.L <sup>-1</sup> à pH 7 sur différents aciers inoxydables : 304L (triangles verts) ; 430 (ronds bleus) ; 430T (carrés violets) ; D2205 (losanges rouges). ....	73
Figure 35 : Circuit équivalent représentant le système. $C_{dc}$ est la capacité de double couche. ....	74
Figure 36 : Schématisation du circuit équivalent aux interfaces métal/oxyde et Oxyde/électrolyte. $C_{dc}$ est la capacité de double couche. ....	74
Figure 37 : Diagramme de Bode corrigé sur acier 304L dans une solution de NaCl à 120 mmol.L <sup>-1</sup> à pH 7 à l'OCP (point rouge) ; à l' OCP + 50 mV (point violet) et à l'OCP + 100 mV (point vert).....	75

Figure 38 : Circuit équivalent après avoir négligé l'impédance anodique .....	75
Figure 39 : Circuit équivalent décrit dans la publication de Fajardo et <i>coll.</i> sur des aciers inoxydables. ....	76
Figure 40 : Diagrammes d'impédance obtenus sur acier inoxydables en rouge et fit des diagrammes réalisés à l'aide du circuit équivalent de la Fig. 39 en vert (réalisé avec Zview).76	
Figure 41 : Schéma du modèle multicouche .....	77
Figure 42 : Fenêtre du courant physiologique obtenue par la société Impeto Medical (vert) et courant obtenu lors des manipulations in vitro (orange). ....	80
Figure 43: Effet de la concentration en NaCl : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s sur électrode de nickel nue (traits pointillés) et sur électrode de nickel greffée avec une membrane de polyphénol (traits pleins) dans 3 solutions de NaCl, 120 mmol/l (traits rouges), 40 mmol/l (traits bleus) et 12 mmol/l (traits violets), seul le retour des CV est présenté. ....	82
Figure 44 : : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s sur une électrode de nickel et sur une électrode Ni/polyphénol dans une solution de NaCl de 120 mmol/l (CBS) (cycle 1). ....	83
Figure 45: Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s sur électrode de nickel dans solution de NaCl 120 mmol.L <sup>-1</sup> carbonaté (10 cycles), tirets : cycles impairs, traits pleins : cycles pairs. 83	
Figure 46 : Voltampérométrie cyclique (100 mV/s) sur une électrode de nickel (traits pointillés) et sur électrode de Ni/eugénol (traits pleins) dans une solution de NaCl, 120 mmol/l.....	84
Figure 47 : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s dans NaCl 120 mmol/l (CBS) sur électrode de nickel avec ou sans membrane échangeuse d'anion, a) cycle 1 aller-retour ; b) cycle 1 retour.....	86
Figure 48 : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s dans NaCl 120 mmol/l (CBS) sur électrode de nickel avec ou sans membrane échangeuse de cation (CMX), a) cycle 1 aller-retour ; b) cycle 1 retour. ....	87
Figure 49 : Voltampérométrie cyclique à 100 mV/s dans 36 mmol/l de NaHCO <sub>3</sub> à pH 7 sur électrode de nickel (tirets) et sur électrode Ni/CMX (traits pleins) avec 0 (rouge) ou 120 mmol/l (orange) de NaCl (tracé retour). ....	87

Figure 50 : Viscosité dynamique dans une solution de 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl (36 mmol.L <sup>-1</sup> CBS) avec 30%, 40%, 45% et 50% massique de saccharose. ....	89
Figure 51 : Voltampérométrie de 1 V à 0 V/Ni (8 s) sur électrode de Ni dans une solution à 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl pH 7 (36 mmol.L <sup>-1</sup> CBS) avec 1 : 0% ; 2 : 30% ; 3 : 40% ; 4 : 50% de saccharose. (100 mV/s).....	90
Figure 52 : Schéma théorique de comparaison de la courbe J-E théorique et de la courbe J-E réelle obtenue en laboratoire ou <i>in vivo</i> .....	91
Figure 53 : Courbes expérimentales de densité de courant en fonction du potentiel et détermination de la valeur de la pente de la partie linéaire (%massique de sucre : 30 % courbe bleu; 40% courbe violette; 50 % courbe rouge. ....	92
Figure 54: Champs électrostatique entre deux plaques. Courbe noire : champs uniforme ; ....	95
Figure 55 : Schéma du montage à trois électrodes A et C jouent alternativement le rôle d'électrode de travail et de contre électrode. L'électrolyte est une solution de 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl (pH 7 CBS 36 mmol.L <sup>-1</sup> ) contenant 40%m de saccharose.....	97
Figure 56 : Voltampérométries à 100 mV/s de 1 V à 0 V/Ni (1 V imposé 0 s), l'électrode de travail est alternativement A+ ou C+, les voltampérométries sont faites à la suite, dans une solution à 120 mM de NaCl (36 mM CBS) pH 7, à 30°C. ....	98
Figure 57 : Voltampérométrie à 100 mV/s dans une solution à 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl (36 mmol.L <sup>-1</sup> CBS) pH 7, à 30°C de 1 V (imposé 0 s : bleu ; rouge : 3 s ; verte : 6 s)à 0 V/Ni....	99
Figure 58 : Voltampérométrie cyclique à 100 mV.s <sup>-1</sup> dans 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl (pH 7) sur acier inoxydable 304L (bleue) ; courbe attendue (verte). Montage à trois électrodes en AISI 304L.....	101
Figure 59 : voltampérométrie de 1 V à 0 V à 100 mV/s (imposition du potentiel de départ 8 s) dans une solution à 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl dans 36 mmol.L <sup>-1</sup> pH 7 et 40% de saccharose a) Acier 304, b) Acier 430. ....	103
Figure 60 : Comparaison des courbes médianes de voltampérométries obtenues sur aciers inoxydables 304L (rouge) et 430 (verte) dans 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl, 36 mmol.L <sup>-1</sup> , pH 7, 40 %mq de saccharose.....	104

Figure 61 : Voltampérométrie de 1V à 0V/SS304L sur acier 304L dans 120 mmol.l<sup>-1</sup> de NaCl et 10 mmol.l<sup>-1</sup> de CBS (40% de sucre), à différents pH ; pH 7 : bleu ; pH 6.3 : rouge ; pH 5.7 : verte. ....106

Figure 62 : Voltampérométrie de 1V à 0V/SS304L sur acier 304L dans 120 mmol.l<sup>-1</sup> de NaCl à pH 7 (40% de sucre), à différentes concentrations CBS ; [CBS] 36 mmol.l<sup>-1</sup>: bleu ; 18 mmol.l<sup>-1</sup>: rouge ; 10 mmol.l<sup>-1</sup>: verte. ....107

# Table des tableaux

---

Tableau 1 : Gammes de concentrations des principaux composants de la sueur [7]. .....	13
Tableau 2 : Aciers biocompatibles en contact avec les tissus humains et leurs applications. ...	26
Tableau 3: Comparaison des aciers inoxydables avec la même teneur en Cr et teneur en Ni plus faible que l'acier 304L. (Teneur en %pds).....	27
Tableau 4: Comparaison des aciers inoxydables avec la même teneur en Ni et teneur en Cr plus forte que l'acier 304L. (Teneur en %m) .....	27
Tableau 5: Comparaison de la composition des aciers inoxydables 304L et D2205. (Teneur en %m) .....	27
Tableau 6 : Valeurs moyennes des caractéristiques des membranes échangeuses d'ions "standards", d'après Les Techniques l'Ingénieur [51]. .....	37
Tableau 7 : Principaux composants, en pourcentage massique des différents aciers inoxydables utilisés. ....	40
Tableau 8 : Caractéristiques des membranes NEOSEPTA utilisées (source : <a href="http://www.astom-corp.jp/">http://www.astom-corp.jp/</a> ).....	42
Tableau 9 : Molécules utilisées pour le dépôt électrochimiques et chimiques. ....	43
Tableau 10 : Molécules utilisées pour le dépôt électrochimiques (EC) et chimiques (C) de membrane (CA : chronoampérométrie ; CV : voltampérogramme cyclique ; CP chronopotentiométrie.).....	50
Tableau 11 : Valeurs de $E_{corr}$ , $J_{palier}$ et $E_{piq}$ sur Ni, AISI 304L, AISI 430 dans un tampon carbonate (pH=7, à 25°C) dans 36 et 120 mmol.L <sup>-1</sup> en NaCl (valeurs moyennes).....	60
Tableau 12 : Comparaison des aciers inoxydables 304L et 430 en milieu physiologique (pH = 7).....	63
Tableau 13 : Tableau des valeurs moyennes de la résistance d'électrolyte obtenues à une concentration donnée sur les différents aciers inoxydables et valeurs de la conductivité ionique de la solution calculées à partir de l'équation 4.....	69

Tableau 14 : Viscosité cinématique et densité de la solution de 120 mmol.L <sup>-1</sup> de NaCl (36 mmol.L <sup>-1</sup> de CBS) mesurées en fonction du %massique de saccharose. ....	89
Tableau 15 : Valeurs de pentes théoriques et calculées obtenues dans des solutions de viscosité différentes. ....	94
Tableau 16 : Valeurs de pentes théoriques et calculées obtenues dans des solutions de viscosité différentes, en modifiant l'hypothèse du champ uniforme. ....	95
Tableau 17 : Reproductibilité des voltampérométries à 1 et 0.6 V des densités de courant obtenues en alternant les électrodes (anode-cathode).....	100
Tableau 18 : Valeurs moyennes des densités de courants obtenues à 1 V et 0,6 V sur les aciers inoxydables 304 L et 430. ....	105

# Glossaire

---

<b>AISI</b>	Acier Inoxydable
<b>AMX</b>	Membrane Neosepta échangeuse d'anions
<b>BF</b>	Basse fréquence (Hz)
<b>CA</b>	Chronoampérométrie
<b>CBS</b>	Tampon carbonate ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )
<b>C<sub>dc</sub></b>	Capacité de double couche (F)
<b>CLP</b>	<i>Classification, Labelling and Packaging of substance and mixture</i>
<b>CMX</b>	Membrane Neosepta échangeuse de cations
<b>CPE</b>	<i>Constant Phase Element</i> (F)
<b>CV</b>	Voltampérométrie cyclique
<b><i>d</i></b>	Distance entre les électrodes en (cm)
<b>'d'</b>	Densité relative
<b><i>e</i></b>	Charge électron (C)
<b>'E'</b>	Champ électrostatique ( $\text{V.m}^{-1}$ )
<b>E</b>	Le potentiel (V)
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potentiel de corrosion (V)
<b>ECS</b>	Electrode au calomel saturé
<b>E<sub>O2</sub></b>	Potentiel d'oxydation de l'eau (V)
<b>E<sub>piq</sub></b>	Potentiel de piqûration (V)
<b>E<sub>prot</sub></b>	Potentiel de protection (V)
<b>ESC</b>	<i>Electrochemical Skin Conductance</i> ( $\mu\text{S}$ )
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b>HF</b>	Haute Fréquence (Hz)
<b>i</b>	Courant (A)
<b><math>\tilde{i}</math></b>	Courant alternatif (A)
<b>J<sub>palier</sub></b>	Densité de courant du palier de passivation ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
<b>J<sub>tr</sub></b>	Densité de courant de transport ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )

<b>m</b>	Masse (g)
<b>NHE</b>	<i>Normal Hydrogen Electrode</i>
<b>OCP</b>	Potentiel à circuit ouvert (V)
<b>OMS</b>	Organisation mondiale de la santé
<b>PBS</b>	Tampon phosphate (mmol.L <sup>-1</sup> )
<b>R</b>	Résistance ( $\Omega$ )
<b>R<sub>e</sub></b>	Résistance électrolyte ( $\Omega$ )
<b>r</b>	Rayon des électrodes
<b>r'</b>	Rayon hydrodynamique des ions chlorure (Cl <sup>-</sup> ) (10 <sup>-10</sup> m)
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>SIMS</b>	Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire
<b>t</b>	Temps (s)
<b>UE</b>	Union Européenne
<b>V</b>	Volume (m <sup>3</sup> )
<b>V<sub>lim</sub></b>	Vitesse limite (m.s <sup>-1</sup> )
<b>XPS</b>	<i>X Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
<b>Z</b>	Impédance
<b><math>\rho</math></b>	Masse volumique (g.m <sup>-3</sup> )
<b><math>\nu</math></b>	Viscosité cinématique (cSt)
<b><math>\sigma</math></b>	Conductivité ionique (S.m <sup>-1</sup> )
<b><math>\tilde{V}</math></b>	Tension alternative (V)
<b><math>\eta</math></b>	Viscosité dynamique de la solution en (Pa.s)
<b><math>\varphi_a</math></b>	Potentiel (V)
<b><math>\chi_t</math></b>	Coefficient de Stokes (N)





## Résumé :

Les neuropathies périphériques sont des dysfonctions causées par certaines maladies (diabète, mucoviscidose ...). Celles-ci peuvent être rapidement diagnostiquées par la technologie Sudoscan<sup>TM</sup>. Cette technologie non invasive, est basée sur des mesures électrochimiques *via* l'imposition de faibles potentiels entre des électrodes appliquées sur la peau et la mesure de faibles courants. Les résultats obtenus sont liés à la composition de la sueur associée à l'innervation des glandes sudoripares. Les résultats obtenus *in vivo* donnent une réponse caractéristique à l'anode, qui permet de déterminer le type de maladie et son avancement. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu aux électrodes et d'optimiser la sensibilité des mesures *in vivo*, des manipulations ont été réalisées *in vitro* dans des solutions mimant la composition de la sueur. Pour simuler la résistance du corps et réduire les densités de courant obtenues *in vitro* la viscosité de l'électrolyte a été augmentée. Cet électrolyte a permis d'atteindre des densités de courant *in vitro* proches de celles obtenues *in vivo*. Le second objectif de cette étude est d'analyser le comportement électrochimique *in vitro* de différents aciers inoxydables biocompatibles et leur résistance à la corrosion dans un milieu physiologique à pH neutre. Nous nous sommes plus précisément intéressés à l'influence de la concentration en ions chlorure sur la corrosion, aux échelles de concentrations trouvées dans la sueur, (36 mmol.L<sup>-1</sup> 120 mmol.L<sup>-1</sup>). L'objectif est de permettre une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et d'analyser la sensibilité des matériaux aux ions chlorures, pour déterminer le matériau le plus prometteur pour la technologie.

Mots clés : [Neuropathie, Détection Electrochimique, Corrosion, Aciers Inoxydables Biocompatibles, Chlorure]

## [Electrochemical analysis of some biocompatible electrodes for non-invasive medical detection]

### Abstract :

A non-invasive device based on measurements of electrochemical skin conductance can detect small fiber neuropathy, a sweat gland dysfunction implicated in several diseases (i.e. cystic fibrosis, diabetes,...). In this context, the Sudoscan<sup>TM</sup> technology developed by Impeto Medical provides early diagnosis, rapid and non-invasive analysis of sudomotor functions. This technology is based on measurements of skin current density *via* the imposition of low amplitude voltages (4 to 1.5V) between electrodes applied to the skin and measuring the low current generated. These electrodes are sensitive to the composition of the sweat produced by the eccrine glands when stimulated.

The results obtained *in vivo* provide a characteristic response on the anode, which determines the type of disease and its progress. To better understand the phenomena involved at electrodes and to optimize the sensitivity of *in vivo* measurements, manipulations were performed *in vitro* with solutions mimicking the composition of the sweat. To simulate the resistance of the body and to reduce the current densities obtained *in vitro*, the viscosity of the electrolyte has been increased. This electrolyte has achieved *in vitro* current densities similar to those obtained *in vivo*. The second objective of this study is to analyze the electrochemical behavior of different biocompatible stainless steels and their corrosion resistance in a physiological medium at neutral pH. We specifically interested in the influence of the chloride ion concentration on the corrosion, in the range of sweat's (36 mmol.L<sup>-1</sup> 120 mmol.L<sup>-1</sup>). The objective is to enable a better understanding of the phenomena involved and analyze the sensitivity of materials to chloride ions, to determine the most promising material for technology.

Keywords: [Neuropathies Detection, Corrosion, Biocompatible Stainless Steel, Chloride]