

N° d'ordre : 4073

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre eau, ressources naturelles, environnement, et développement durable.

Structure de Recherche : Laboratoire de spectroscopie, modélisation moléculaire, matériaux, nanomatériaux, eau et environnement

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie analytique et environnement

Présentée et Soutenue le : 26 / 04 / 2025

par :

Oumayma BENSLIMANE

Développement de capteurs électrochimiques ISFET pour la détection de l'azote, phosphore, et potassium (NPK) : Cas des sols Marocains.

Devant le JURY :

Abdelaziz SABBAR	PES	Faculté des Sciences, Rabat	Président
Najoua LABJAR	PES	École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Rabat	Rapportrice/ Examinatrice
Ahmed GHANIMI	PES	Faculté des Sciences, Rabat	Examineur/ Rapporteur
Mohamadine El HADDADI	PES	Faculté polytechnique de Safi, université Cadi Ayad	Examineur/ Rapporteur
Ouadi SAADI	Expert	MAScIR-UM6P, Benguerir	Examineur
Reda RABIE	Expert chercheur	MAScIR-UM6P, Benguerir	Co-encadrant
Souad EL HAJJAJI	PES	Faculté des Sciences, Rabat	Directrice de thèse

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciement

La présente thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement, du département de chimie de la Faculté des Sciences, de l'Université Mohammed V de Rabat et le laboratoire Digitalisation & microelectronic smart devices de MASclR (Morrocan foundation Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research).

En particulier, je tiens à remercier chaleureusement Madame **Souad EL HAJJAJI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, la directrice de cette thèse, pour ses conseils avisés, son soutien inconditionnel en chaque moment de besoin. Je serais toujours reconnaissante pour son temps précieux, son suivi et dédicacion continus pour mon projet de recherche, ainsi que pour les connaissances énormes qu'elle m'a généreusement partagées. Mais surtout, pour son encouragement sincère et sa méthodologie de travail et de réflexion inspirantes qui m'ont poussé à découvrir et employer mes compétences de recherche scientifique.

J'adresse mes sincères et profonds remerciements **Dr. Reda Rabie**, Expert chercheur qui a assuré l'encadrement scientifique et technique de ce projet de thèse, pour sa patience, son sens de responsabilité et son soutien permanent. Le travail au sein de cette équipe a fait de ce doctorat une expérience très enrichissante. Merci d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour le bon déroulement de ce projet de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury de ma thèse pour le temps et l'attention qu'ils ont consacrés à l'évaluation de mon travail.

J'adresse de sincères remerciements à Monsieur **Abdelaziz SABBAR**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je remercie Madame **Najoua LABJAR**, Professeur à l'école Nationale des arts et métiers. Pour l'intérêt qu'elle a témoigné à ce travail et d'avoir accepté d'être rapporteur et examinatrice de ma thèse.

Je remercie également Monsieur **A. GHANIMI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, de bien vouloir de participer au jury de cette thèse en tant que rapporteur et examinateur.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Mohamadine El HADDAD**, professeur à la Faculté polytechnique de Safi, université Cadi Ayad qui a bien voulu assister à la soutenance de cette thèse, et de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'en être rapporteur et examinateur.

J'adresse mes sincères et profonds remerciements à Monsieur **Ouadi Saidi**, chef de projet, d'avoir accepté de faire part de ce jury en tant qu'examineur.

Enfin, j'exprime toute mon affection et ma gratitude à Monsieur **Brahim Lakssir**, Directeur du centre de Digitalization & Microelecronic smart devices à la fondation MASclR qui m'a donné l'occasion de travailler en ce projet.

Pour finir, il m'est difficile d'exprimer à quel point je suis reconnaissante envers tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce projet. Aucun mot, aussi personnel soit-il, ne peut traduire adéquatement ma gratitude.

Résumé

Le sol agricole est une source de vie indispensable pour toute être vivant terrestre. C'est un habitat pour de nombreux organismes vivant et une source d'alimentation pour les humains et les animaux, aussi il est considéré comme filtre de l'eau souterraine. Le sol est un réservoir de nutriment nécessaire pour la croissance des plantes et des produits agricoles. Il est considéré comme support pour les cultures, ainsi, sa régularité est importante pour une bonne production agricole.

Afin de satisfaire cette caractéristique, des analyses permanentes doivent être faites pour éviter tout usage excessif d'engrais ou de pesticides, qui peut nuire à cette production ainsi qu'à la santé du sol, des plantes et des eaux souterraines. Cependant, les analyses classiques au laboratoire sont coûteuses, d'où l'intérêt de l'introduction de l'agriculture intelligente qui, par des technologies modernes, permet d'avoir des réponses en temps réel avec un coût moindre. Parmi ces technologies, on trouve L'ISFET (Transistor à effet de champ sensible aux ions), qui avec une électrode de référence constitue un capteur potentiométrique sensible à un ion précis dans une solution du sol et qui fera l'objet de notre étude.

Le travail d'optimisation réalisé est basé sur des capteurs ISFETs, acquis de Microsens, sensibles aux ions NPK du sol dans le cadre du projet OCP -Smart agriculture sensor, qui permet de les tester pour une première fois au Maroc dans le domaine d'agriculture.

Les capteurs ISFETs sélectifs des ions nitrates, potassium et dihydrogénophosphates, testés dans cette étude, ont démontré une bonne sensibilité et précision sur les solutions ioniques synthétiques présentant des coefficients de détermination de plus de 90%. Différentes méthodes d'extractions des sols ont été évaluées. Une nouvelle méthode a été élaborée par l'équipe de recherche et a présenté une bonne concordance avec les concentrations réelles de plus de 80%. Les capteurs ont été testés sur différents extraits des sols Marocains. Les résultats obtenus, indiquent que la méthode d'extraction développée combinée aux capteurs, peut être utilisée comme méthode alternative dans le suivi et le dosage des NPK dans les sols Marocains.

Abstract

Agricultural soil is a fundamental resource essential for sustaining life on Earth. It serves as a housing for numerous microorganisms, a source of nourishment for both humans and animals, and a natural filter for groundwater. Moreover, soil acts as a reservoir of essential nutrients required for plant growth and agricultural productivity. Its stability and quality are critical factors in ensuring optimal crop yield.

To maintain soil health and productivity, regular analyses are necessary to prevent the excessive application of fertilizers and pesticides, which can have detrimental effects on agricultural output, soil quality, plant health, and groundwater integrity. However, conventional laboratory analysis are often costly, underscoring the need for advancements in precision agriculture. This modern approach leverages innovative technologies to provide real-time, cost-effective solutions.

One, of such technology, is the Ion-Sensitive Field-Effect Transistor (ISFET), which, in combination with a reference electrode, functions as a potentiometric sensor capable of detecting specific ions in soil solutions. The present study focuses on exploring the potential of ISFET technology in soil analysis to enhance agricultural sustainability. This study will consider ISFETs, acquired from Microsens, sensitive to NPK soil ions as part of the OCP - Smart agriculture sensor project, for initial use in Morocco.

The aim of this thesis is to evaluate the properties of the ISFET sensor, to define the best methodology for its use. Thus, for use directly on site, a new simple extraction technique will be developed. The nitrate, potassium and dihydrogen phosphate ion-selective ISFETs, considered in this study, demonstrated good sensitivity and accuracy on ionic solutions with R^2 over than 90%, which were then applied to the various extraction methods. The new method developed by the research team showed good agreement with actual concentrations. Their application to different Moroccan soil extracts gave an R^2 of over 80%.

On this basis, it can be concluded that this method can be used as an alternative method to follow NPK dosage in Moroccan soils.

Table des matières

Remerciement	i
Résumé.....	iii
Abstract	iv
Liste de Figures	x
Liste des Tableaux.....	xii
Liste d'abréviations	xiii
Introduction générale	1
Chapitre I. Généralité sur le sol et techniques de détection des nutriments.....	5
Introduction.....	5
I. Sol et éléments nutritifs	6
1. Caractéristiques du sol	6
1.1. Caractéristiques physiques du sol.....	6
1.2. Caractéristiques biologiques du sol	10
1.3. Caractéristiques chimiques du sol	12
2. Nutriments essentiels du sol	15
2.1. Macronutriments primaires du sol.....	15
2.2. Macronutriments secondaires du sol.....	18
2.3. Micro-nutriments du sol	18
II. Echantillonnage du sol	19
1. Types d'échantillonnage	20
1.1. Echantillonnage aléatoire simple et systématique.....	20
1.2. Echantillonnage composite	20
1.3. Echantillonnage planifié	21
1.4. Echantillonnage ciblé	21
2. Equipements d'échantillonnage	21
III. Extraction des macronutriments primaires de sol	22
1. Extraction de l'Azote disponible en sol	23
2. Extraction du phosphore disponible en sol	23
3. Extraction du potassium disponible en sol	24
IV. Principales méthodes d'analyse de nutriments en laboratoire.....	25
1. Analyse colorimétrique et spectrophotométrique	25
1.1. Azote total par méthode de kjeldhal.....	25
1.2. Phosphore assimilable par spectrophotométrie.....	26

2.	Analyse par photomètre à flamme	26
3.	Analyse par Spectroscopie d'absorption atomique	26
4.	Spectrométrie à plasma à couplage inductif	27
5.	Analyseur à flux continu segmenté	28
V.	Agriculture intelligente.....	28
1.	Technologies de l'agriculture intelligente	29
1.1.	Internet des objets (IOT)	29
1.2.	Big data et analyses de données	29
1.3.	Drone et imagerie	30
1.4.	Robots agricoles.....	30
2.	Application de l'agriculture intelligente.....	30
2.1.	Station météorologique intelligente	30
2.2.	Automatisation des serres.....	31
2.3.	Culture intelligente	31
2.4.	Surveillance et gestion de bétails.....	31
VI.	Méthodes alternatives pour analyse de sol.....	31
1.	Capteurs optiques	32
2.	Capteurs mécaniques	32
3.	Capteurs biologiques.....	32
4.	Capteur de température et humidité	33
5.	Capteurs électrochimiques	33
5.1.	Capteurs conductimétriques	33
5.2.	Capteurs ampérométriques	34
5.3.	Capteurs volta-métriques	34
5.4.	Capteur potentiométrique	35
	Conclusion	37
	Chapitre II. Transistors à effet de champs sélective d'ions (ISFET).....	39
	Introduction.....	39
I.	Principe de fonctionnement électrochimique des ISFET	39
1.	Principe de fonctionnement du MOSFET	40
1.1.	Matériaux semiconducteurs	40
1.2.	Structure du MOSFET	41
2.	Principe de fonctionnement de l'ISFET	42
2.1.	pH-ISFET.....	42

2.2.	Electrode de référence.....	44
2.3.	Structure de l'ISFET.....	44
II.	Interfaces d'échange ionique (électrolyte-isolant).....	45
1.	Jonction métal-solution	46
2.	Jonction oxyde-solution	46
2.1.	Réponse Nernstienne.....	46
2.2.	Site binding	47
3.	Jonction membranaire	48
III.	Membrane sélective d'ion	48
1.	Composition membranaire	49
1.1.	Matrice polymérique.....	49
1.2.	Plastifiant	49
1.3.	Ionophore	50
1.4.	Additifs ioniques.....	53
1.5.	Solvant.....	54
2.	Déposition de la membrane	54
2.1.	Dip coating.....	55
2.2.	Spin coating	55
2.3.	Drop casting	56
2.4.	Spray coating	57
3.	Processus de transport ionique entre la membrane et la solution	57
IV.	Propriétés du capteur ISFET	58
1.	Sensibilité	58
2.	Limite de détection	58
3.	Limite de quantification	58
4.	Sélectivité	59
5.	Interférence	59
5.1.	Interférence ionique	59
5.2.	Variation de force ionique.....	59
5.3.	pH de la solution.....	59
6.	Précision.....	59
7.	Temps de réponse	60
8.	Stabilité	60
9.	Dérive du capteur	60

V. Etalonnage du capteur	60
1. Etalonnage du capteur ISFET	61
2. Courbe d'étalonnage	61
Conclusion	64
Chapitre III. Méthodologie d'Analyse : Échantillonnage, Instrumentation et Calibration	66
Introduction.....	66
I. Echantillonnage de sol.....	67
1. Régions de prise d'échantillons.....	68
2. Nombres d'échantillons	68
3. Protocole d'échantillonnage	69
II. Méthode conventionnelle: Skalar San ++	69
III. Extraction de sol.....	70
1. Extraction standard	70
1.1. Extraction standard d'Azote et Potassium	70
1.2. Extraction standard de phosphore	71
2. Extraction simplifiée	71
2.1. Extraction simplifiée d'azote et de potassium	71
2.2. Extraction simplifiée de phosphore	72
IV. Capteur ISFET de cette étude	72
1. Membranes des ISFETs	73
2. Principe de fonctionnement des ISFET Microsens	74
3. Caractérisation des ISFETs.....	76
4. Etalonnage de l'ISFET	76
3.1. Conditionnement de l'ISFET.....	77
3.2. Calibration de l'ISFET	77
5. Electrolyte support	78
6. Test de sélectivité et interférence.....	79
7. Affichage de résultats sur application mobile	79
Conclusion	81
Chapitre IV. Application des ISFET dans l'analyse de sol	83
Introduction.....	83
I. Diagramme d'étalonnage	84
1. Ajustage de force ionique.....	84

1.1. Ajustage de force ionique de NO ₃ -ISFET	84
1.2. Ajustage de force ionique du K-ISFET	85
2. Courbe d'étalonnage.....	87
2.1. Courbe d'étalonnage de Nitrate et potassium	87
2.2. Courbe d'étalonnage d'ions phosphates	89
3. Impact d'étalonnage sur la mesure	89
II. Evaluation des propriétés du capteur ISFET	91
1. Détermination de la limite de quantification des ISFETs.....	91
2. Evaluation de la sensibilité des capteurs	92
3. Evaluation de la sélectivité des capteurs	94
3.1. Sélectivité des ions nitrates.....	94
3.2. Sélectivité des ions potassium.....	95
4. Evaluation de la capacité des capteurs dans une matrice interférente	97
4.1. Interférence du capteur de nitrate.....	97
4.2. Interférence du capteur de potassium	98
5. Durée de vie du capteur.....	98
III. Application de l'ISFET sur les extraits de sol.....	101
1. Effet ratio sol : eau sur la nouvelle extraction développée	101
1.1. Effet du ratio sur l'extraction de potassium dans le sol.....	101
1.2. Effet du ratio sur l'extraction de Nitrate dans le sol.....	102
2. Comparaison entre la nouvelle extraction de sol et celle standard	103
2.1. Comparaison des méthodes d'extraction du potassium du sol	103
2.2. Comparaison des méthodes d'extraction du nitrate en sol	104
2.3. Comparaison des méthodes d'extraction des ions phosphates du sol	105
3. Estimation du NPK du sol par la méthode ISFET	106
3.1. Estimation du potassium des sols marocains.....	106
3.2. Estimation des nitrates du sol marocain	107
3.3. Estimation des ions dihydrogénophosphate des sols marocains	109
Conclusion	110
Conclusion Générale	111
Références bibliographiques	113

Liste de Figures

Figure 1: Triangle textural du sol	7
Figure 2: Cycle d'azote.....	12
Figure 3: Processus biogéochimique influencé par le pH du sol [42].....	13
Figure 4: Différentes formes de potassium	18
Figure 5: Méthode d'échantillonnage planifié en diagonale, zigzag et cercle.....	21
Figure 6: Structure de MOSFET	41
Figure 7: Structure du pH-ISFET.....	43
Figure 8: Structure de l'ISFET sensible à un ion cible	45
Figure 9 Théorie du site-binding.....	48
Figure 10: Types de polymères utilisés dans la matrice support d'une membrane.....	49
Figure 11:Exemples de plastifiants	50
Figure 12: Ionophore de potassium antibiotique.....	51
Figure 13: Ethers couronnés.....	52
Figure 14: Tetradodecylammonium nitrate (TDDA-NO ₃).....	53
Figure 15: Exemples d'Additifs ioniques	54
Figure 16: Tetrahydrofurane (THF).....	54
Figure 17:Dip coating (revêtement par immersion).....	55
Figure 18:Spin coating (revêtement par centrifugation)	56
Figure 19: Drop casting (dépôt par goutte)	56
Figure 20: Ultrasonique Spray coating (revêtement par pulvérisations ultrasoniques)	57
Figure 21: Régions marocaines de prise d'échantillon de sol.....	68
Figure 22: Skalar San++.....	70
Figure 23: Extraction simplifiée.....	72
Figure 24:Capteur ISFET et Référence	73
Figure 25: Drop casting (revêtement par goutte)	73
Figure 26: Dip coating (revêtement par immersion).....	74
Figure 27: Capteur ISFET avec amplificateur USB et graphique chrono-potentiométrique ...	74
Figure 28: Capteur ISFET -IOT contrôle	75
Figure 29: Architecture du nouveau système IOT intégrée.....	76
Figure 30:Calibration du système	77
Figure 31: Graphique chrono-potentiométrique pour afficher les résultats ISFET.....	79
Figure 32: Calibration du système sur l'application mobile.....	80
Figure 33: Affichage des résultats de la mesure sur l'application mobile	80
Figure 34: Courbe d'étalonnage de potassium.....	88
Figure 35: Courbe d'étalonnage du Nitrate	88
Figure 36:Courbe d'étalonnage des ions phosphates.....	89
Figure 37:Estimation du Nitrate par ISFET vs SKALAR (Continuous Flow Auto-Analyzer) dans les sols marocains (a) via une calibration incorrecte (b) de R ² de 25% et une sensibilité de 23.5 mV/dec.....	90
Figure 38:Estimation du Nitrate par ISFET vs SKALAR (Continuous Flow Auto-Analyzer) dans les sols marocains (a) via une calibration (b) de 99.7% du coefficient de détermination et une sensibilité de 41 mV /dec.....	90
Figure 39: Limite de quantification du nitrate.....	91
Figure 40: Limite de quantification de potassium.....	92

Figure 41: Test de sensibilité de l'ISFET du Nitrate	92
Figure 42: Test de sensibilité de l'ISFET de potassium.....	93
Figure 43: Test de sensibilité de l'ISFET d'ions phosphates	93
Figure 44: Test de sélectivité des ions nitrates seuls en solution	94
Figure 45: Test de sélectivité des ions nitrates dans une matrice ionique	95
Figure 46: Test de sélectivité de l'ion potassium seul en solution dans différentes concentrations.....	96
Figure 47: Test de sélectivité des ions potassium dans une matrice ionique	96
Figure 48: Mesure des Nitrates en présence des ions interférents	97
Figure 49: Mesure du potassium en présence des ions interférents	98
Figure 50: Courbe d'étalonnage du NO ₃ -ISFET après une durée de vie de 6 mois.....	99
Figure 51: Courbe d'étalonnage du H ₂ PO ₄ -ISFET après une durée de vie de 6 mois.....	100
Figure 52: Courbe d'étalonnage du K-ISFET après une durée de vie de 6 mois	100
Figure 53: Corrélation entre les valeurs prédites et réelles du potassium des trois rapports d'extraction du sol (a, b, c de 1:1, 1:2,5, et 1:5 respectivement)	102
Figure 54: Corrélation entre les valeurs prédites et réelles du nitrate des trois rapports d'extraction du sol (a,b,c de 1:1, 1:2,5, et 1:5 respectivement)	103
Figure 55: Comparaison entre les extractions du sol pour mesurer les ions potassium.....	104
Figure 56: Comparaison entre les extractions pour mesurer les ions nitrates	105
Figure 57: Comparaison entre les extractions pour mesurer les ions phosphates	105
Figure 58: Estimation des concentrations de potassium en sols marocains	107
Figure 59: Estimation des ions Nitrates dans les sols Marocains	109
Figure 60: Estimation de H ₂ PO ₄ ⁻ en sols marocains	109

Liste des Tableaux

Tableau 1: Méthodes d'extraction du phosphore du sol	23
Tableau 2: Méthode d'extraction de potassium en sol.....	24
Tableau 3: Nombre d'échantillon de sol classé par région	69
Tableau 4: Caractéristiques des capteurs NPK-ISFET.....	76
Tableau 5: Ions Interférents.....	79
Tableau 6: Test de concentrations NaCl comme solutions de fonds pour le capteur NO ₃ - ISFET	84
Tableau 7: Test de solutions de fonds pour le capteur ISFET de Nitrate	85
Tableau 8: Même solution ISA avec différente solution de base	85
Tableau 9: Choix de la solution ISA pour le capteur K-ISFET	86
Tableau 10: Comparaison entre NaCl et NaNO ₃ en tant qu'ISA	86
Tableau 11: Même ISA avec différente solution de base	87
Tableau 12: Concentrations de potassium prédites par le capteur ISFET et celles mesurées par le skalar	106
Tableau 13: Concentrations de Nitrate prédites par le capteur ISFET et celles mesurées par le skalar	108
Tableau 14: Concentrations de H ₂ PO ₄ ⁻ prédites par le capteur ISFET et celles mesurées par le skalar	110

Liste d'abréviations

ISFET	Transistor à effet de champ sensible aux ions (ion selective field effect transistor)
PIB	Produit intérieur brut
AI	Intelligence Artificielle
IOT	Internet des objets (Internet of things)
GPS	Global Positioning system
ISE	Electrode sélective d'ion
NPK	Nitrogen, Phosphorus, and Potassium (Azote, Phosphore, potassium)
pH	Potential Hydrogen
SAS	Smart Agriculture Sensor (capteur intelligent de sol)
TA	Total analyse méthode
ATP	Adénosine Triphosphate
IR	Infrarouge
UV	Ultra-violet
CEC	Capacité d'échange cationique
NIRS	Spectroscopie proche infrarouge
CE	Conductivité électrique
AAS	Spectrométrie d'absorption atomique (Absorption atomic spectroscopy)
ICP	Spectrométrie à plasma à couplage inductif
ICP -OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
AFC	Analyse du flux continu
AFS	Analyse en flux segmenté
AIF /FIA	Analyse par injection de flux (Flow injection analyse)
DPV	Voltammétrie à impulsion différentielle
SWV	Voltammétrie à onde carrée
ASV	Voltammétrie par redissolution Anodique
ChemFET	Transistor chimique à effet de champs
MOSFET	Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor
CMOS	Condensateur électrolyte-oxyde-semiconducteur
MOS	Metal oxide silicon

Ids	Courant de drain
Vds	Tension-drain- source
Vgs	Tension Grille-source
VT	Tension de seuil
CEOS	Condensateur électrolyte-oxyde-semiconducteur
Grille FET	Grille de transistor à effet de champs
CVD	Dépôt Chimique en phase vapeur
NPK- ISFET	ISFET d'azote, de phosphore, et de potassium
MAScIR	Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research
ISO	Organisation internationale de normalisation
BLE	Bluetooth à basse consommation
WiFi	Wireless Fidelity
GND	Ground
UART	Universal Asynchronous Receiver Transmitter
DAC	Convertisseur numérique-analogique
ADC	Analogue-to-digital converter
REF	Référence
ISA	Ionic strength adjuster
DMSD	Digitalization & microelectronic smart device
Ag/AgCl	Argent/chlorure d'argent
K⁺	Ion de Potassium
KNO₃	Nitrate de potassium
Al₂O₃	Alumine
H₂PO₄⁻	Ion dihydrogénophosphate
N₂	Diazote
NH₃	Ammoniac
NH₄	Ammonium
NO₃⁻	Nitrate
CO₂	Dioxyde de carbone
Ca	Calcium
Mg	Magnésium
S	Soufre
CaCl₂	Chlorure de calcium

CH₃COOH⁻	Ion Acetate
PO₄³⁻	Ion orthophosphate
HPO₄²⁻	Ion hydrogénophosphate
Si₃N₄	Nitruire de silicium
SiO₂	Dioxyde de silicium
Ta₂O₅	Pentoxyde de tantale
NH₄F	Fluorure d'ammonium
K₂SO₄	Sulfate de potassium
CuSO₄	Sulfate de cuivre
LiCl	Chlorure de lithium
NaHCO₃	Bicarbonate de soude
HCl	Chlorure d'hydrogène
NH₄NO₃	Nitrate d'ammonium
NH₄OAc	Acétate d'ammonium
PVC	Polyvinyl chloride
FPSX	Fluoropolysiloxane
DOS	Di(2-ethylhexyl) sebacate
O-NPOE	2-Nitrophenyl octyl ether
DOP	Dioctylphthalate
OH⁻	Hydroxyde
MTDA	Methyl trimethylsilyl dimethylketene acetal
TDDA	Tetradodecylammonium nitrate
TOAN	Tetraoctylammonium nitrate
TDMAN	Tridodecylmethylammonium nitrate
TDPNN	Tris (4,7-diphenyl-1,10-phenantroline nickel(II) nitrate
KTpCIPB	Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate
KTFPB	Potassium tetrakis [3,5- bis(trifluoromethyl)phenyl] borate
THF	Tetrahydrofurane
NaCl	Chlorure de sodium
KCl	Chlorure de potassium
NaNO₃	Nitrate de sodium
KNO₃	Nitrate de potassium
SCN⁻	Thiocyanate

Br⁻	Ion bromure
Na₂SO₄	Sulfate de sodium
C₂H₃NaO₂	Acetate de sodium
GaAs	Arséniure de gallium
CAL	Calcium-acetate-lactate

Introduction générale

« Produire davantage » est la priorité des agriculteurs, en optimisant la production et en réduisant les coûts. Des objectifs alignés avec le principe de l'agriculture intelligente [1]. L'agriculture intelligente repose sur le déploiement de techniques avancées de gestion pour améliorer la production et la rentabilité des cultures agricoles de manière durable et optimale [2]. Ceci se base sur l'utilisation stratégique des engrais et de pesticides ainsi qu'à la gestion efficace de l'irrigation [3].

Le Maroc est connu comme pays agricole, où l'agriculture est considérée comme le noyau de sa croissance économique. Une force motrice de la croissance du PIB national [4]. D'où, les recherches s'aiguillonnent donc à développer de nouveaux systèmes liés à l'agriculture intelligente, dans le but d'accroître la productivité tout en améliorant la qualité des cultures [5]. Des systèmes basés sur différents types de capteurs visant une récolte réussie, qu'ils s'agissent de capteurs de l'eau d'irrigation, ou de nutriments de sol, de son humidité ou même de l'état des plantes [6]. Ces capteurs peuvent recourir à des techniques optiques, électrochimiques, IoT (Internet des objets) ou AI (intelligence artificielle), et qui peuvent être employées de manière séparée ou en combinaison [7].

Eu égard au changement climatique et à la diminution des précipitations, les recherches marocaines ciblent des capteurs dédiés au processus d'irrigation, en encourageant la mise en œuvre de systèmes intelligents pour la spécification de la quantité de l'eau pour chaque type de culture. Récemment, différents types de capteurs ont été développés afin d'analyser les propriétés agronomiques des plantes et des sols [8]. Après tout, le sol est l'élément clé pour une bonne production agricole. Il est perçu comme le réservoir des nutriments et de l'eau nécessaires pour la croissance des plantes. La présence de l'eau dans le sol est d'une extrême importance tout comme celle des nutriments [9]. Les nutriments ou les éléments nutritifs sont des composés chimiques présents dans le sol et essentiels à la nutrition et à la croissance des plantes. Ils comprennent les macronutriments primaires (azote, phosphore, potassium) et secondaires (magnésium, soufre, calcium), ainsi que les micronutriments ou oligo-éléments (fer, cuivre, bore, zinc, molybdène ou manganèse). Ces éléments nutritifs doivent être présents en quantités adéquates pour chaque culture, car un excès ou une carence peut être néfaste pour la plante, la culture et l'environnement [10]. Il est donc recommandé aux agriculteurs de surveiller leurs sols, les comprendre, afin d'ajouter les quantités d'engrais nécessaires pour améliorer leur récolte, et ceci grâce à l'utilisation de capteurs qui peuvent rendre l'analyse des sols plus simple,

rapide, peu coûteuse et efficace. Contrairement aux méthodes conventionnelles aux laboratoires, où l'analyse des sols est coûteuse et prend beaucoup de temps [11].

Ces capteurs surveillent en permanence l'état du sol, ce qui permet d'élaborer des stratégies d'irrigation et de fertilisation bien précises [12]. Ce qui permet d'éviter la surutilisation des ressources tout en garantissant aux cultures une disponibilité optimale de nutriments [9]. Plusieurs types de capteurs ont été développés : optiques, électrochimiques, IOT et GPS [7]. Les capteurs électrochimiques permettent la mesure des propriétés électriques des solutions de sols afin de déterminer, avec précision, la concentration d'ions spécifiques. Ces capteurs, combinés à une membrane sélective d'ion, peuvent être basés sur la potentiométrie, l'ampérométrie, la voltampérométrie, la conductimétrie ou le principe d'impédance [13]. Les deux types de capteurs électrochimiques les plus utilisés pour la détection des nutriments dans l'agriculture de précision sont l'ISE (électrode sélective ionique) et l'ISFET (transistor à effet de champ sensible aux ions) [14].

Les électrodes sélectives d'ions (ISE) se composent d'une électrode de travail et d'une électrode de référence, toutes les deux sont utilisées pour mesurer l'activité d'un ion spécifique en solution à travers une membrane sélective. La différence de potentiel générée entre ces deux électrodes est proportionnelle au logarithme de l'activité de l'ion dans la solution, conformément à l'équation de Nernst [7]. L'ISFET fonctionne sur le même principe que l'électrode sélective d'ions (ISE), mais elle est basée sur un transistor à effet de champ, qui permet une miniaturisation de capteur, et une sensibilité élevée et un temps de réponse plus rapide [15].

L'analyse des nutriments NPK du sol à l'aide de l'ISFET est l'objectif principal de cette thèse, en deux axes principaux. Le premier consiste à évaluer les propriétés du capteur ISFET et à démontrer ses fonctionnalités pour la détection d'ions spécifiques dans diverses conditions, ainsi que la meilleure méthode pour l'étalonner et analyser les nutriments NPK du sol. Le second est de proposer une technique nouvelle et simple pour l'extraction du sol.

Sur ce, cette thèse est présentée sous la forme de quatre chapitres principaux après l'introduction générale.

Chapitre I : Généralité sur le sol et techniques de détection des nutriments.

Ce chapitre présente une revue générale sur les principales caractéristiques du sol spécialement les éléments nutritifs essentiels, tout en mettant en évidence les méthodes de leur détection, qu'elle soit conventionnelle ou moderne basée sur l'agriculture intelligente. Il comprendra aussi l'ensemble du processus pour une analyse de sol réussie.

Chapitre II : Transistors à effet de champs sélective d'ions (ISFET)

Ce chapitre présente une étude bibliographique approfondie du capteur ISFET, en mettant l'accent sur ses propriétés physiques et chimiques. Il comprendra une explication détaillée de la structure du capteur, de sa conception schématique et de la composition des électrodes. En outre, le processus d'échange d'ions sera examiné en détail, ainsi que le développement et l'agencement de la membrane sélective.

Chapitre III : Méthodologie d'Analyse : Échantillonnage, Instrumentation et Calibration

Ce chapitre décrit les méthodes d'instrumentation et d'étalonnage utilisées dans le cadre de cette recherche. Il couvrira les principes opérationnels du capteur ISFET, en mettant l'accent sur la sélectivité de la force ionique, les procédures d'étalonnage et les techniques d'échantillonnage. Une analyse complète des méthodes utilisées pour garantir la précision et la fiabilité du capteur dans diverses conditions sera également présentée.

Chapitre IV : Application des ISFET dans l'analyse de sol

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux relatifs à la détection des trois éléments nutritifs clés du sol (N, P, K) seront présentés en détail. En outre, ce chapitre présente et évalue la nouvelle technique d'extraction du sol mise au point, dans le cadre de cette recherche. L'efficacité de cette technique dans l'amélioration de la précision des mesures de nutriments sera analysée.

Conclusion générale et perspectives d'avenir

La thèse se terminera par un résumé des principaux résultats, soulignant l'application réussie du capteur ISFET dans l'analyse des nutriments du sol. Cette section abordera également les implications plus larges de la recherche et proposera des orientations futures pour la poursuite des recherches et l'amélioration de la technologie, au Maroc, pour garantir une meilleure analyse des sols.

Chapitre I.
**Généralité sur le sol et techniques de détection
des nutriments**

Chapitre I. Généralité sur le sol et techniques de détection des nutriments

Introduction

L'agriculture est le secteur crucial qui permet l'amélioration de la sécurité alimentaire des citoyens. Une terre cultivée produit les végétaux essentiels à l'alimentation de l'Homme et de ses animaux, ainsi que les matières premières utilisées dans l'industrie. Elle présente une source de revenu principale pour plus de 80% de la population pauvre du monde, dont 65 % sont des travailleurs adultes qui en dépendent pour vivre. Son développement permet la hausse du revenu des plus démunies des populations [16]. L'agriculture est au cœur d'un des principaux défis du XXIème siècle. Son développement est l'un des leviers puissants sur lequel il faut agir pour pouvoir nourrir les milliards de personnes que comptera la planète les années futures tout en réduisant les impacts sur l'environnement et le climat. Pour répondre donc à l'explosion démographique future, et pouvoir nourrir la population mondiale de façon durable, rentable tout en respectant l'environnement, il n'y a d'autre solution que l'utilisation de systèmes d'agriculture intelligents, « Smart agriculture », basés sur des technologies de pointe, qui permettent de produire proprement et durablement des denrées alimentaires suffisantes pour assurer la sécurité alimentaire des générations futures [17]. La hausse de la qualité de récolte et la quantité du rendement, présente le fruit d'une culture bien précise et étudiée. Cette étude est établie par les bonnes méthodes de gestion du sol qui favorisent le développement des plantes et leurs racines, d'où, l'assimilation de l'eau et des éléments nutritifs. La gestion du sol est exprimée par l'ensemble des mesures prises annuellement et à long terme pour améliorer et maintenir la productivité du sol. La bonne planification et l'application attentive des méthodes agronomiques assurent un rendement élevé et de qualité ainsi qu'elles réduisent l'impact négatif de la culture sur l'environnement [18]. En cas d'absence de mesures convenables d'amélioration des sols, ceci peut entraîner une érosion hydrique excessive, un épuisement des matières organiques du sol, et un compactage et la détérioration de la structure du sol. La fertilité de sol reste variable selon différentes caractéristiques, elle dépend principalement de la teneur en éléments nutritifs des plantes, à l'égard de l'eau d'irrigation, de l'état financier du producteur ainsi que de l'environnement qui se révèlent comme facteurs initiaux pour optimisation de produit agricole [19]. Afin de réussir cette optimisation, il est nécessaire de faire un suivi de l'état nutritionnel des cultures de manière à s'adapter aux besoins des plantes et de

s'aiguillonner, en cas de risques de toxicités ou de carences. Ceci ne peut être accomplie qu'à l'aide de capteurs de surveillance de la qualité de sol.

Ce chapitre présentera une étude bibliographique détaillée portant sur le sol, ses caractéristiques, et éléments nutritifs qu'il contient. Il abordera également les méthodes utilisées pour leur détection, qu'ils s'agissent de méthodes classiques ou de techniques modernes utilisées dans le cadre de l'agriculture intelligente, prenant en compte tout l'ensemble du processus, de l'échantillonnage aux analyses.

I. Sol et éléments nutritifs

Dans son sens courant, le sol est le milieu naturel dédié à la croissance des plantes. Mais dans le sens pédologique, le sol est considéré comme la partie vivante de la géosphère [20]. Il est le résultat de la dégradation de la couche superficielle de la roche mère, il est riche en matière organique, et minéraux essentiels pour la présence de vie dans le sol, chose qui le différencie de la croûte terrestre.

1. Caractéristiques du sol

Le sol contient de l'air, de l'eau, et des sels minéraux de différentes quantités, ce qui influence ses caractéristiques tel la texture, le pH, la teneur en Matière organique... qui ont un impact direct sur la qualité du sol et le développement des plantes. La connaissance de ses caractéristiques permet à l'agriculteur de mieux connaître son sol, choisir le type de culture adapté, et l'améliorer selon le besoin. Le sol comprend des caractéristiques physiques, biologiques, et chimiques [21].

1.1. Caractéristiques physiques du sol

Les caractéristiques physiques du sol présentent les propriétés physiques mesurables ou observables résultant de l'interaction entre ses trois phases terrestres eau-sol et air ainsi que la biodiversité naturelle. Elles influencent la structure, la composition et le comportement du sol.

1.1.1. Texture du sol

La granulométrie du sol, est considérée comme la taille des particules du sol, elle présente l'élément clé pour la définition de la texture du sol. Elle correspond à la répartition de la grosseur des particules du sol indépendamment de sa constitution en minéraux et en matière organique ou en calcaire. Si les particules de sol, sont de grande taille (0,05–2,0 mm), le sol est considéré sableux, de taille moyenne (0,002–0,05 mm), le sol est limoneux, de petite taille (<

0,002 mm), il est argileux [22]. La proportion entre elles peut donner des classes de sol, limon sableux ou limon argileux L'analyse granulométrique peut être obtenue selon plusieurs méthodes, telles TA (Total analyse méthode), la méthode de sédimentation, l'analyse par tamisage, l'analyse des pipettes ou même l'analyse par image ou par photométrie.... Chaque méthode peut être spécifiquement adaptée à un type particulier de particules ou appliquée de manière générale à l'ensemble de leurs types. Après l'analyse granulométrique, le pourcentage de chaque type de particules est défini dans l'échantillon de sol, il est donc possible de se référer au triangle textural du sol ou le triangle de Feret de la figure 1 pour déduire la texture exacte de l'échantillon du sol [23].

La texture de sol est essentielle pour comprendre ses propriétés, telles que la fertilité, la perméabilité et la capacité en rétention d'eau. Ces caractéristiques facilitent le choix du type de culture et du système d'irrigation à utiliser, tout en contribuant à la réduction de l'impact environnemental lié aux infiltrations des polluants ou à l'érosion. Par ailleurs, au niveau de la recherche scientifique, la classification des sols permet une meilleure identification et interprétation de résultats [23].

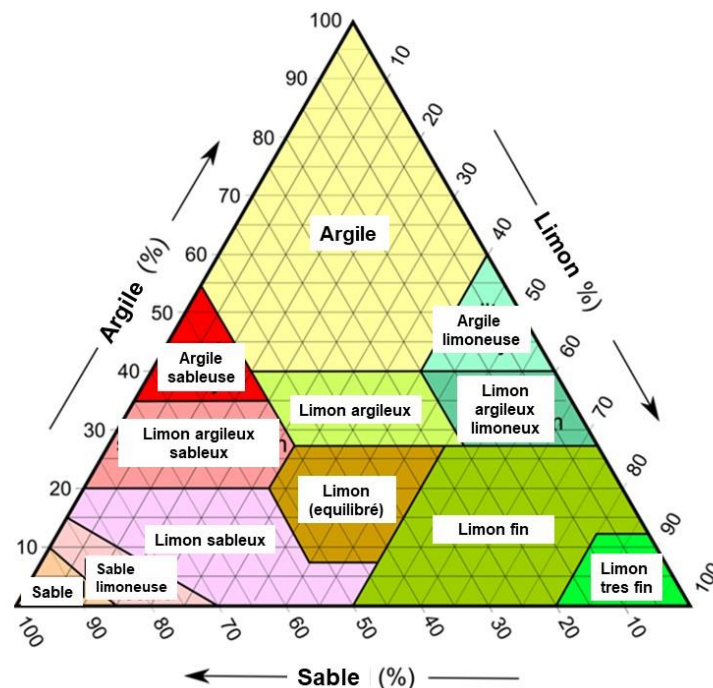


Figure 1: Triangle textural du sol

1.1.2. Structure du sol

La façon dont laquelle les particules de sable, du limon ou d'argile sont assemblés, arrangés et organisés est appelée structure du sol. On peut reconnaître trois catégories de structure de sol :

à grain unique, massif ou agrégé. Lorsque les particules sont entièrement détachées les unes des autres, comme dans le cas des sols granulaires grossiers comme le sable du désert, cette structure est appelée à grain unique. En revanche, si le sol est étroitement compacté en gros blocs cohésifs tel le cas d'argile séché, la structure est considérée massive. Au cas où le sol est en état intermédiaire, les particules sont associées et assemblées en amas quasi-stable, formant des agrégats, d'où l'appellation de cette structure Agrégats. C'est la structure idéale pour un sol agricole, souhaitable pour la germination, et la croissance des plantes. Elle est poreuse, et permet une circulation optimale de l'eau et de l'air dans le sol, d'où une culture robuste et sans complication. Cependant, la structure du sol est une propriété dynamique, elle change continuellement en réponse à divers facteurs, tels que l'humidité, les fluctuations de température, les activités biologiques et humaines...[24].

1.1.3. Porosité du sol

La porosité du sol est une caractéristique physique du sol qui désigne le volume des pores dans ce sol. Elle se situe généralement entre 30 et 60%, elle dépend de sa texture. Une texture grossière est moins poreuse que la fine. Dans les sols argileux, la porosité est très variable vu que le sol se gonfle, se rétracte, s'agrège, se disperse, se compacte et se fissure alternativement [24]. Les pores sont de nature structurale, biologique ou texturale. Selon les pédologues, ils sont classés en trois grandes catégories :

- **Microporosité** : relative aux pores dont le diamètre ne dépasse pas les 0,02 mm.
- **Méso-porosité** : les pores du sol ont un diamètre entre 0,02 et 0,5 mm.
- **Macroporosité** : caractérise les pores dont le diamètre dépasse 0,5 mm.

La mesure des caractéristiques des pores est de plus en plus utilisée afin de caractériser la structure du sol. La porosité influence plusieurs fonctions importantes du sol telle la transmission de l'eau, une fonction importante qui affecte la productivité agricole et l'environnement. L'infiltration de l'eau, enrichi la plante, recharge les nappes phréatiques et réduit l'érosion [25].

1.1.4. La perméabilité et la capacité de rétention de l'eau

La perméabilité du sol représente la capacité du sol à laisser passer l'eau, elle peut aussi être définie par la vitesse avec laquelle l'eau se déplace dans un sol. Elle dépend de sa porosité, et donc de sa structure et sa texture [26].

Il existe trois types de perméabilité de sol, une forte perméabilité, faible et constante. Un sol à perméabilité élevé est un sol où l'eau peut s'infiltrer rapidement et atteint facilement

les racines profondes, ce sol est caractérisé poreux tel le sableux qui a une capacité faible de rétention d'eau, vu sa taille granulaire et son incapacité de collage. Tandis que les sols à faible perméabilité laissent l'eau se déplacer lentement. Les sols peu perméables sont souvent des sols argileux ou limoneux. Vu leur texture fine, ces sols sont caractérisés par un drainage lent, et une grande capacité de rétention d'eau. Un fort arrosage peut empêcher les racines de s'aérer ce qui peut provoquer une mort rapide de la plante. Il existe aussi des sols à perméabilité constante, ce sont des sols à diverses textures, Une texture argilo-sablonneuse qui est de texture sableuse puis argileuse, l'eau se draine rapidement au début, puis s'arrête dans la phase argileuse.

La perméabilité du sol est une propriété physique importante, elle permet une bonne irrigation d'où un bon rendement agricole [27].

La capacité de rétention d'eau d'un sol, est définie par la quantité d'eau qu'un sol peut retenir, elle dépend de la texture du sol et sa constitution chimique et minéralogique. Elle augmente en augmentant la teneur en argile et en matière organique. Elle est importante pour déterminer le type idéal de culture et sa méthode d'irrigation [28].

1.1.5. Aération de sol

L'aération est une propriété cruciale dans l'amélioration de la croissance des racines et l'absorption de la plante des nutriments. Un sol compacté souffre de mal aération, le mouvement de l'air est limité ce qui entraîne une limitation en mouvement de l'eau et des nutriments des plantes, provoquant ainsi une difficulté de développement des racines et minimisant l'accès aux nutriments et aux ressources en eau. L'aération est un élément essentiel pour améliorer la productivité, la durabilité du sol réduisant ainsi le ruissellement et l'érosion [29].

1.1.6. Température

La température est l'un des facteurs importants qui influencent les propriétés du sol et les processus impliqués dans la croissance des plantes. Elle contrôle les processus physiques, chimiques et biologiques du sol [30]. Elle est fonction du flux de chaleur dans le sol ainsi que des échanges de chaleur entre le sol et l'atmosphère. La quantité de rayonnement reçue par le sol, les transferts de chaleur dans le sol et les échanges de chaleur latente en surface affectent la température du sol d'où les processus biologiques tels que la germination des graines, l'émergence des semis, la croissance des racines des plantes et la disponibilité des nutriments [31]. La croissance de la plupart des cultures s'arrête lorsque la température chute en dessous de leur seuil critique. De même, des températures très élevées, qui dépassent 30 à 35°C, ont un

impact négatif sur leur développement [32]. La température du sol modifie le taux de décomposition de la matière organique et la minéralisation des différentes matières organiques dans le sol [33]. Elle affecte également la rétention, la transmission et la disponibilité de l'eau dans le sol pour les plantes. Elle est mesurée à l'aide d'un thermomètre et elle varie selon les saisons et les jours [34]

1.2. Caractéristiques biologiques du sol

Les caractéristiques biologiques du sol désignent les propriétés liées à la présence d'activité des organismes vivants dans le sol favorisant le processus de respiration qui joue un rôle crucial dans le maintien de la fertilité du sol, garantissant ainsi une bonne productivité agricole.

1.2.1. Organismes vivants dans le sol

Le sol est le milieu de vie de divers organismes vivants, qui par leur activité, diversité, et équilibre influencent la qualité de ce sol. Du plus grand au plus petit, ces organismes vivants, jouent un rôle capital pour maintenir la vie du sol, et donc celle des cultures. Les organismes vivants du sol représentent la biodiversité du sol c'est-à-dire les espèces vivantes existantes dans le sol qu'elles soient de variété végétales, animales ou aussi sous forme de champignons ou micro-organismes... On peut distinguer trois catégories des organismes vivants dans le sol.

- **Macrofaune** : Organismes visibles à l'œil nu (araignées, millepattes, vers de terre, gastéropodes...)
- **Mésafaune** : Organismes observés par la loupe (acariens, collembolles...)
- **Microfaune** : Organismes microscopiques qui comptent par millions tels que les champignons, les bactéries, les nématodes....

Ces microorganismes, représentent la diversité qualitative des espèces présentes dans le sol, qui sont essentiels pour son aération, sa régulation aquatique, sa fertilité ainsi que la protection de ses cultures. Ils sont d'une importance centrale pour la bonne santé du sol et de celle des cultures [35].

1.2.2. Biomasse microbienne du sol

La biomasse microbienne est considérée comme mesure quantitative de « Carbone vivant » contenu dans les microorganismes vivants du sol, tels que les bactéries, les champignons... généralement exprimée en termes de carbone ou d'azote microbien. La biomasse microbienne d'un sol est constituée principalement de biomasse fongique, qui désigne la matière organique produite par les champignons du sol et aussi celles liées aux

plantes. Elle est distribuée dans le sol à différentes profondeurs. La biomasse microbienne se trouve dans les 10 à 20 cm de la surface du sol suite à la présence de litière, qui se compose du matériel végétal mort et en dégradation, en plus de la matière végétale en décomposition, ainsi que les microbes de faune, qui se forment jusqu'à des mètres de profondeurs où existe la majeure partie des microbes du sol [36].

Les sols représentent la base de tout l'écosystème terrestre. Bien que la biodiversité des sols diffère d'un type à un autre, de même d'une culture à une autre, sa biomasse microbienne reste dominée par les mêmes grandes variétés : champignons, bactéries et protistes. Et qui sont essentielles pour une bonne fertilité biologique du sol, et donc de bonnes propriétés agronomiques du sol [37].

1.2.3. Décomposition de la matière organique

La décomposition de la matière organique est une propriété biogéochimique, ce qui veut dire qu'elle est à la fois biologique et chimique. Elle suit principalement un processus biologique qui dépend des organismes vivants des sols, et leur biomasse microbienne, puis un processus chimique étroitement lié aux réactions chimiques produites afin de rendre ces composés organiques utilisables par les plantes et les organismes du sol [38].

La matière organique comprend les résidus végétaux et animaux présents à la surface du sol. Elle est majoritairement composée de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène. Ces résidus subissent un processus de dégradation biologique, influencé par les conditions environnementales, telles que le climat, la nature du sol, la composition de la litière végétale et l'activité des organismes vivants [39].

La dégradation de la matière organique se produit en cinq étapes [40] :

- **Lixiviation** : Filtration des eaux dans le sol, ce qui provoque la dissolution des matières en surface.
- **Fragmentation** : Action réalisée par les organismes vivants du sol qui fragmentent la matière organique et la réduit en matière particulaire.
- **Incorporation** : Déplacement des organismes vivants du sol qui incorporent la matière organique particulaire de la surface vers des couches plus profondes en sol.
- **Catabolisme enzymatique** : Action de décomposeurs constitués principalement de la biomasse microbienne sur les matières particulaire en décomposition afin de détruire leurs liaisons chimiques et par réaction de minéralisation, des molécules inorganiques de CO₂ et d'ions nutritifs tels les phosphates et l'ammonium qui se libèrent.

- **Stabilisation physico-chimique** : Stabilisation de la matière organique sous forme de complexes organiques dépendant de la structure et les conditions environnementales du sol.

1.2.4. Fixation biologique d'azote

La fixation de l'azote est un processus biologique qui transforme l'azote atmosphérique N_2 en ammoniac NH_3 , une forme minérale intermédiaire essentielle dans le cycle de l'azote tel démontré dans la figure 2. Ce processus est réalisé par des bactéries spécifiques grâce à l'enzyme nitrogénase, en utilisant l'hydrogène de l'eau et une grande quantité d'ATP. L'ammoniac ainsi fixé est ensuite transformé par des bactéries nitrifiantes selon un processus de nitritation, puis nitratisation, en nitrate NO_3^- , une forme directement assimilée par les plantes, leur permettant de synthétiser les protéines nécessaires à leur croissance et contribuant à la fertilité du sol [41].

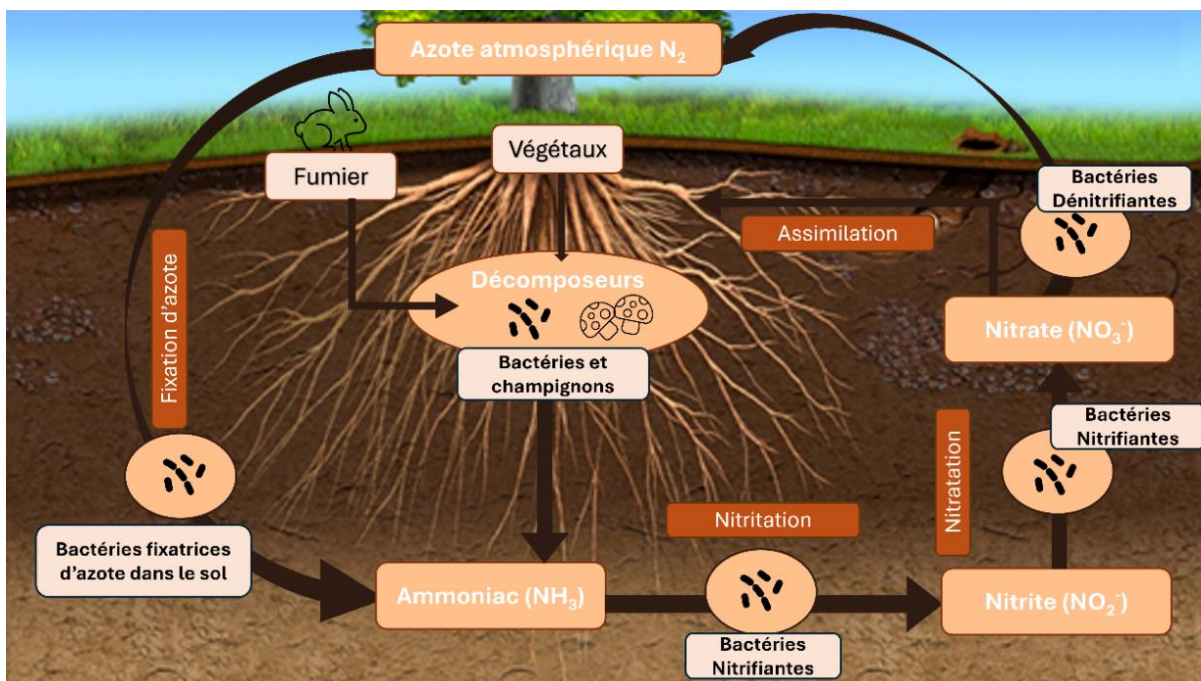


Figure 2: Cycle d'azote

1.3. Caractéristiques chimiques du sol

Les caractéristiques chimiques indiquent les propriétés liées aux équilibres des éléments du sol et sa composition chimique qui génèrent les nutriments directement assimilés par la plante, ce qui influence la fertilité du sol et le rendement agricole.

1.3.1. pH du sol

Le pH du sol est une propriété chimique essentielle qui influence considérablement le processus biogéochimique du sol, tel le démontre la figure 3. Il affecte disponibilité des nutriments dans le sol et leur assimilation par la plante, ainsi que d'autres processus du sol. Ce paramètre chimique permet de déterminer si le sol est acide ou basique. Il dépend de la composition minérale de la roche mère et les réactions qu'elle subit. Aussi, des processus de minéralisation et de dégradation tels que la minéralisation du carbone et de l'azote. De plus, le pH varie selon le climat et les saisons. Une large gamme de nutriments est disponible dans les sols dont les valeurs pH sont comprises entre 5,5 et 7,5, ce qui est optimale pour la plupart des cultures. Lorsque le pH est inférieur à 7, le sol est acide, tandis que des valeurs supérieures à 7 indiquent un sol alcalin [42]. le pH du sol est mesuré à l'aide d'un pH mètre.

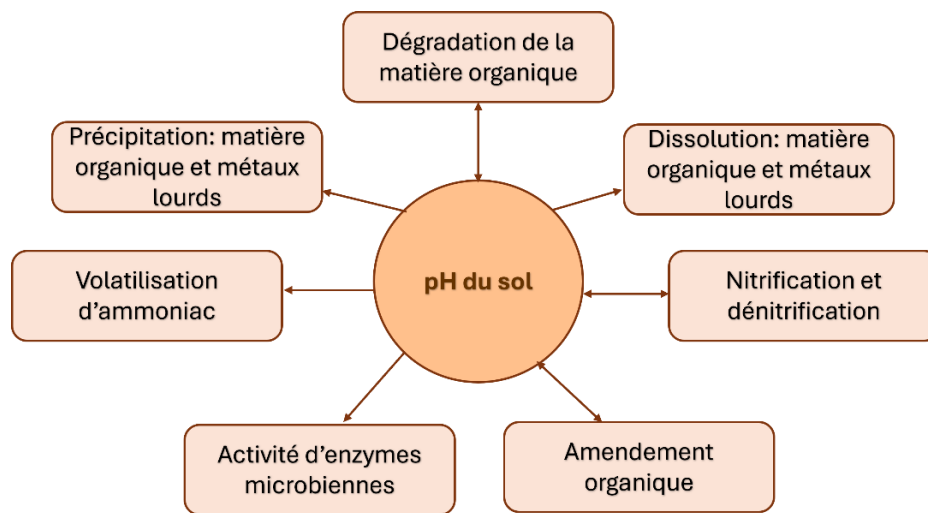


Figure 3: Processus biogéochimique influencé par le pH du sol [42]

1.3.2. Matière organique du sol

Comme mentionné dans les caractéristiques biologiques du sol, la matière organique est une composante de sol très complexe constituée d'un mélange de composés organiques hétérogènes provenant de résidus de végétaux et animaux formés de différentes réactions enzymatiques, bactériennes et chimiques. Constituée principalement de 47% de carbone, 44% d'oxygène, 0,7% d'hydrogène, 2% d'azote et d'autres composés [43]. La matière organique joue un rôle essentiel dans la capacité du sol à retenir l'eau, et contribue de manière cruciale à sa fertilité en libérant des éléments nutritifs. Elle est considérée comme une réserve active et dynamique de ces nutriments. Ainsi qu'elle permet l'augmentation de la capacité d'échange cationique [44]. Elle est déterminée par des méthodes chimiques (Oxydation chimique avec des réactifs), physiques (Perte de masse par calcination), optiques (Spectroscopie IR ou UV visible),

biologiques (Mesure de CO₂ produit par la décomposition microbienne) ou électrochimiques. [45].

1.3.3. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) contribue à la détermination de la capacité fixatrice du sol vis-à-vis des cations. Elle fournit une indication sur le nombre des sites chargés négativement, disponible pour l'échange de cations dans le sol. Elle est considérée comme le réservoir de fertilité du sol. Elle dépend de la texture du sol, du pH et de la matière organique. Elle est nécessaire pour la détermination des pertes du sol en calcium, potassium et magnésium, ce qui permet une détermination optimale des doses d'amendements basiques en cas de chaulage, et facilite l'estimation précise de fréquences d'apport en fertilisants potassiques ou magnésiens. Son unité est le milliéquivalent par 100 grammes (mEq/100 g) de sol [46]. La CEC peut être déterminée par des méthodes chimiques consistant à saturer les sites d'échange cationiques du sol avec des cations connus, puis à mesurer la quantité de cations échangés par la suite. Elle peut être faite par le chlorure d'ammonium, de sodium ou d'autres [47]. Elle peut également être déterminée par des méthodes physiques et analytiques, telles que la chromatographie ionique ou la spectroscopie d'absorption atomique ... ou par des méthodes indirectes telle la teneur du sol en matière organique ou en pH, Aussi par des méthodes optiques modernes notamment la spectroscopie infrarouge NIRS [48].

1.3.4. Conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique d'un sol caractérise la capacité du sol à permettre le passage du courant électrique. Elle dépend de la texture du sol, son taux d'humidité, sa composition minérale et chimique ainsi que sa salinité [49]. Elle peut être définie comme méthode indirecte de détermination de la salinité d'un sol [50]. La CE a un impact direct sur la croissance des plantes, elle aide les agriculteurs à prendre des décisions vis-à-vis de la culture et du type d'irrigation. Une CE élevée ou diminuée peut provoquer un stress racinaire pour les plantes ou indiquer une faible disponibilité des éléments nutritifs [49]. Son unité est le S/m et elle est mesurée par un conductimètre.

1.3.5. Eléments nutritifs du sol

Les éléments nutritifs du sol sont des composés chimiques essentiels présents dans le sol et indispensables à la croissance des plantes. Ils comprennent les macronutriments primaires (azote, phosphore et potassium), les macronutriments secondaires (magnésium, soufre et calcium), ainsi que les micronutriments ou oligo-éléments tels que le fer, le cuivre, le bore, le

zinc, le molybdène et le manganèse. Les macronutriments primaires (NPK) sont particulièrement importants pour le développement des plantes et la production de fruits. Les carences et les excès des éléments nutritifs dans le sol peuvent affecter de manière significative la croissance et le développement des cultures et peuvent également avoir un impact sur la qualité des eaux souterraines [51].

2. Nutriments essentiels du sol

Dans la nutrition des plantes, il est essentiel qu'il n'y ait pas de carence dans les éléments nutritifs du sol tant aux macronutriments primaires, secondaires, ou aux micro-nutriments. Ces éléments doivent être en bonne proportion afin d'avoir un bon rendement.

Sur les 60 éléments chimiques constituant les plantes, 16 sont considérés comme essentiels. Parmi ceux-ci, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène qui sont absorbés de l'air sous forme de CO₂ ou d'eau. En excluant ces trois éléments et la fertilisation foliaire, les 13 éléments restants proviennent du sol. Ils se répartissent en deux catégories : les macronutriments et les micronutriments, tous indispensables à la croissance et au développement des cultures.

2.1. Macronutriments primaires du sol

Les macronutriments primaires sont désignés ainsi en raison de leur quantité importante consommée par les plantes, comparativement aux autres nutriments. Les macronutriments primaires sont les éléments cruciaux qui désignent l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K). Chacun de ces éléments remplit une fonction spécifique essentielle au développement des plantes, et leur carence peut entraîner des effets néfastes sur les cultures [52].

2.1.1. Azote (N)

L'azote est un élément fondamental pour le développement et la croissance des plantes, ainsi que pour leur processus métabolique ainsi que pour la production de chlorophylle. Une carence en azote dans les plantes peut entraîner un ralentissement de la croissance et une dégradation de la chlorophylle, ce qui conduit à un jaunissement des feuilles en raison de la réduction de la capacité photosynthétique. A l'inverse, un apport excessif d'azote peut être nuisible à la fois aux plantes et à l'environnement [53]. Une sur-fertilisation peut provoquer des brûlures et un flétrissement des feuilles, inhibant ainsi la production de fleurs et de fruits. En outre, en raison de sa grande solubilité, l'azote peut être facilement transporté par les eaux de ruissellement vers les rivières, les lacs et infiltré dans les eaux souterraines, contribuant ainsi à la pollution de l'eau et augmentant le risque d'eutrophisation, qui constitue une menace pour

les écosystèmes aquatiques. Par conséquent, il est crucial de surveiller et de gérer les niveaux d'azote dans le sol [54].

L'azote est principalement absorbé par les plantes à travers les racines fines, principalement sous forme d'ammonium ou de nitrate, comme illustré dans la figure 2 et dans le paragraphe relatif à la fixation biologique de l'azote (Chapitre I §I.1.2.4.). Le nitrate, la forme la plus oxydée et la plus mobile de l'azote dans le sol et dans l'eau, est facilement assimilable par les plantes et sert de base à la nutrition azotée de nombreuses cultures [55]. En tant que forme inorganique de l'azote, le nitrate constitue également une source essentielle pour les micro-organismes du sol, favorisant leur croissance et la fertilité générale du sol. La teneur en azote dans le sol, sujette à des variations importantes, influencées par des facteurs telles que les précipitations, les pratiques culturales, la fertilisation et la gestion des résidus organiques. Par exemple, les concentrations d'azote mesurées après un hiver pluvieux peuvent différer considérablement de celles relevées à l'automne précédent. Compte tenu de ces fluctuations, il est recommandé de réaliser au moins une analyse annuelle des sols agricoles afin d'évaluer précisément les niveaux d'azote et d'adopter des pratiques de gestion adaptées et éclairées [56].

2.1.2. Phosphore (P)

Le phosphore est un élément crucial pour la vie des plantes. Il joue un rôle clé dans le métabolisme énergétique et il est nécessaire à des processus fondamentaux tels que la floraison, la fructification, la photosynthèse, et le développement du système racinaire, ainsi que la régulation de la nouaison, de la croissance et de la maturation des fruits. Cependant, l'accumulation de phosphore dans le sol peut considérablement nuire à la croissance des plantes et, dans les cas extrêmes, provoquer leur dépérissement [57].

Des niveaux élevés de phosphore dans le sol peuvent diminuer la capacité des plantes à absorber des micronutriments essentiels, en particulier le fer et le zinc. En outre, ils peuvent représenter une menace pour les écosystèmes aquatiques, augmentant les risques de pollutions des rivières, des lacs et des océans et de l'eutrophisation [58].

Le phosphore est absorbé par les racines des plantes sous forme de phosphates solubles présents dans la solution du sol. Ces phosphates incluent les ions orthophosphates (PO_4^{3-}), les ions hydrogénophosphates (HPO_4^{2-}) et les ions dihydrogénophosphates (H_2PO_4^-), dont la disponibilité est fortement influencée par le pH du sol [59].

2.1.3. Potassium (K)

Le potassium est un nutriment indispensable à la croissance des plantes. Il joue un rôle crucial dans la régulation des échanges d'eau, d'oxygène et de dioxyde de carbone à l'intérieur des plantes. Il renforce la résistance à la sécheresse, favorise le développement des racines, réduit le flétrissement dû à la perte d'eau, et il est essentiel à la photosynthèse et renforce la résistance aux maladies [60]. La carence en potassium chez les plantes se manifeste visiblement par l'apparition de marges de feuilles brunes et roussies. En outre, la chlorose, ou jaunissement, peut être observée entre les nervures des feuilles. À l'inverse, l'excès de potassium ne présente pas de symptômes visibles chez les plantes, mais pose des risques majeurs pour l'environnement. Les eaux de ruissellement provenant d'un excès de potassium peuvent pénétrer dans les masses d'eau et contribuer à la prolifération d'algues qui nuisent aux écosystèmes aquatiques [61].

Le potassium est présent dans le sol sous différentes formes, dont certaines sont accessibles aux plantes et d'autres non. Il peut être classé en quatre catégories comme illustré dans la figure 4 [62] :

- **Potassium soluble (forme disponible et assimilable)** : Cette forme constitue environ 0,1 % du potassium total dans le sol et est facilement absorbée par les plantes. Elle est généralement mesurée dans un extrait aqueux du sol et ne forme pas de paires d'ions, de chélates ou de complexes. La concentration de potassium soluble dans les solutions du sol est faible, environ 150 μM ou 6 mg/L, et tend à diminuer dans les sols humides.
- **Potassium échangeable** : Représentant 0,1 % à 2 % du potassium total du sol, cette forme est considérée comme la principale source biodisponible pour les plantes. Elle représente généralement 1 à 3 % de la capacité d'échange cationique totale du sol.
- **Potassium fixe** : Comprenant 1 à 10 % du potassium total dans le sol, cette forme est progressivement convertie en potassium soluble et échangeable. Elle est retenue par des minéraux spécifiques et libérée lentement pour devenir disponible pour les plantes.
- **Formes minérales non disponibles** : Cette forme représente 90 à 98 % du potassium total dans le sol. Dans cet état, le potassium est enfermé dans des minéraux tels que les micas ou l'illite et n'est libéré que par la décomposition de ces minéraux au fil du temps.

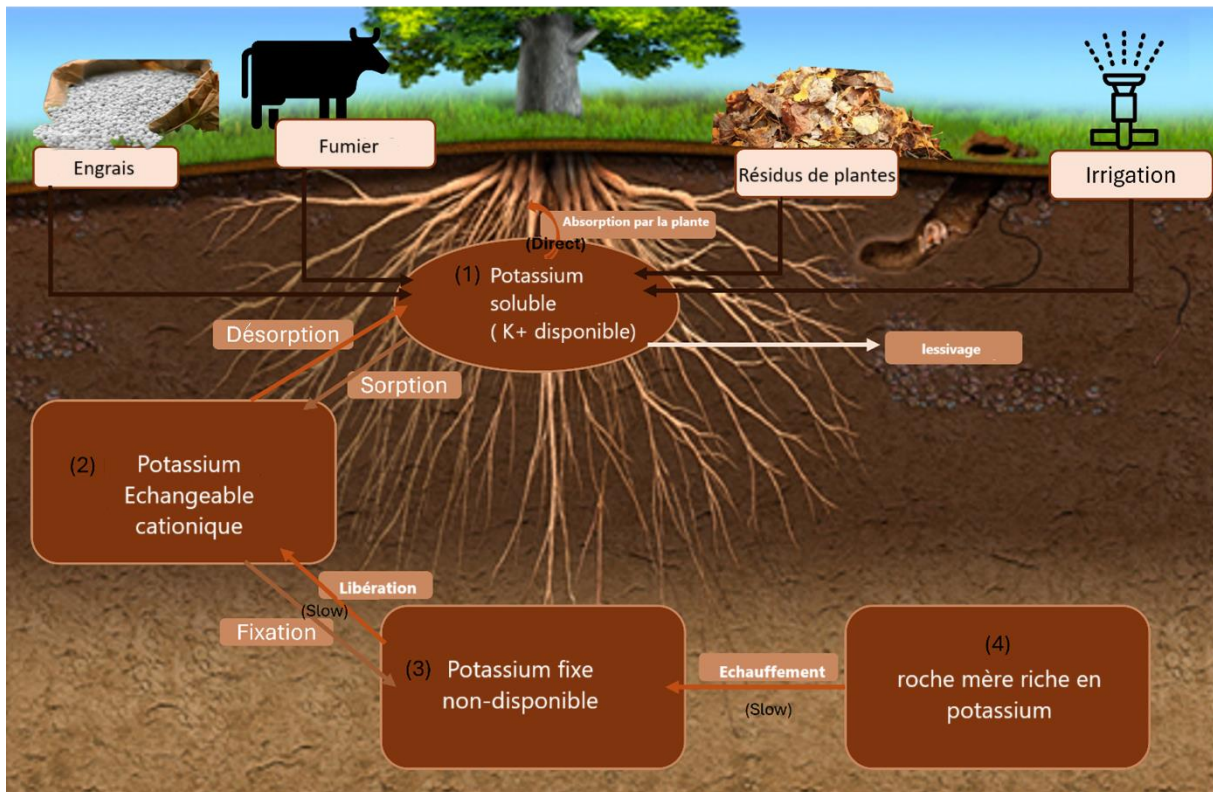


Figure 4: Différentes formes de potassium

2.2. Macronutriments secondaires du sol

Les macronutriments secondaires sont qualifiés ainsi en vue de leur besoin pour la plante en plus petites quantités que les macronutriments primaires. Ces éléments incluent le Calcium (Ca), le Magnésium (Mg) et le Soufre (S). Bien qu'ils soient exigés en quantités plus faibles, ils restent également essentiels pour le développement des plantes, participant à divers processus métaboliques, à la structuration des tissus végétaux et influençant significativement le pH du sol [63].

2.3. Micro-nutriments du sol

Les micronutriments du sol (ou oligo-éléments) sont les sept éléments, pour une bonne croissance de cultures, nécessaires en très petite quantité. Ces éléments incluent le bore, le chlore, le cuivre, le fer, le manganèse, le molybdène et le zinc. Malgré la faible quantité requise, une carence en micronutriments affecte les fonctions essentielles de la plante, entraînant des anomalies, susceptible de provoquer une croissance ralentie et une diminution des rendements. Dans de telles conditions, même les intrants requis en quantité importante, tels que l'azote et l'eau, risquent d'être utilisés de manière inefficace et de se gaspiller [64].

La caractérisation du sol et de ses éléments nutritifs est essentielle pour évaluer sa fertilité, identifier ses besoins en éléments nutritifs et orienter les pratiques agricoles pour une gestion optimale des cultures. Ce processus repose sur une série d'analyses complexes réalisées en laboratoire, ce qui peut engendrer des coûts significatifs pour les agriculteurs sans oublier le temps d'attente.

C'est dans ce contexte qu'émerge le concept de l'*agriculture intelligente*, une approche globale qui intègre diverses méthodes et technologies pour une gestion sur mesure des intrants agricoles. Cette stratégie vise principalement à aider les agriculteurs à appliquer les intrants appropriés en quantités optimales, aux endroits appropriés, aux moments idéals et de la manière la plus efficace. L'agriculture intelligente s'appuie sur des capteurs, offrant une réponse rapide en temps réel. Elle se distingue par un coût relativement faible, en comparaison avec les méthodes conventionnelles de laboratoire, qui peuvent nécessiter jusqu'à deux semaines pour obtenir des résultats.

Indépendamment de la méthode utilisée, toute analyse de sol commence par une étape essentielle : l'échantillonnage. Cette phase fondamentale est déterminante pour refléter les caractéristiques du sol, identifier ses carences, et mettre en œuvre des solutions adaptées pour corriger ses déficiences.

II. Echantillonnage du sol

Dans le domaine de l'agriculture, comme dans les autres secteurs, il est impossible de transporter l'intégralité de la parcelle pour en réaliser une analyse complète. C'est ainsi qu'est née l'idée de l'échantillonnage, une méthode qui consiste à prélever une quantité représentative de sol permettant de caractériser une parcelle donnée. L'échantillonnage des sols constitue une étape primordiale, essentielle et critique dans tout processus de caractérisation. Une erreur à ce stade conduit à des résultats d'analyse erronés qui peuvent avoir des conséquences financières et agronomiques importantes sur la gestion agricole [65].

Il convient de noter que la préparation minutieuse du matériel de prélèvement constitue une étape préliminaire incontournable pour garantir un échantillonnage fiable et représentatif.

Le choix de la méthode d'échantillonnage dépend de plusieurs facteurs, notamment le type d'analyse à effectuer, la culture concernée, et les objectifs spécifiques de l'étude (évaluation de la fertilité, détection de contaminants, gestion des parcelles, etc.). Un échantillonnage conçu pour une culture particulière diffère de celui requis pour diagnostiquer un problème spécifique sur un terrain ou détecter une contamination [66].

Pour garantir une récolte optimale et des analyses fiables, les prélèvements doivent être réalisés dans des conditions appropriées. Il est recommandé d'effectuer l'échantillonnage avant tout apport d'engrais et dans un sol sec, de préférence en l'absence de précipitations récentes. Une planification minutieuse et un respect strict des protocoles d'échantillonnage sont indispensables pour obtenir des données exploitables et représentatives de la parcelle étudiée [67].

1. Types d'échantillonnage

L'échantillonnage, étape clé pour garantir le succès d'une analyse, peut être effectué selon différentes méthodes. Le choix de la méthode dépend des objectifs de l'analyse ainsi que des conditions propres au terrain.

1.1. Echantillonnage aléatoire simple et systématique

L'échantillonnage aléatoire peut être simple, systématique ou autre. Un échantillonnage aléatoire simple consiste à prélever des échantillons à des emplacements choisis de manière aléatoire sur le terrain. En revanche, l'échantillonnage systématique consiste à prélever des échantillons selon un maillage régulier, où les échantillons sont prélevés aléatoirement à l'intérieur de chaque maille. Ces méthodes sont relativement faciles à mettre en œuvre et permettent de fournir une vue d'ensemble des caractéristiques générales du sol. Cependant, elles ne sont pas recommandées pour l'évaluation de contaminants ou de variations spécifiques en raison de leur manque de précision vis-à-vis la localisation de la zone de la variation [68].

1.2. Echantillonnage composite

Autre type d'échantillonnage aléatoire s'applique spécifiquement aux sols présentant des antécédents uniformes. Cette méthode, largement répandue, est principalement utilisée pour des analyses générales et non spécifiques d'un sol. Le prélèvement s'effectue d'une manière aléatoire à l'intérieur d'une même parcelle, en collectant plusieurs sous échantillons, qui sont ensuite regroupés pour former un échantillon composite. Cette technique est particulièrement adaptée lorsqu'il s'agit d'analyser plusieurs parcelles présentant des antécédents similaires, chaque parcelle étant alors traitée comme un échantillon distinct. Cette méthode est moins adaptée pour les sols présentant une grande hétérogénéité, car elle peut masquer les variations locales importantes [69].

1.3. Echantillonnage planifié

Ce type d'échantillonnage nécessite une connaissance préalable de la parcelle. En fonction de sa forme et de sa taille, le prélèvement peut être réalisé suivant différentes structures : en diagonale, en zigzag ou en cercle [70]. Cette méthode consiste à collecter plusieurs sous-échantillons à des intervalles réguliers ou limités sur le terrain, que ce soit le long des deux diagonales, en zigzag suivant une diagonale, ou en cercle autour d'un point central identifié comme repère tel illustré dans la figure 5.

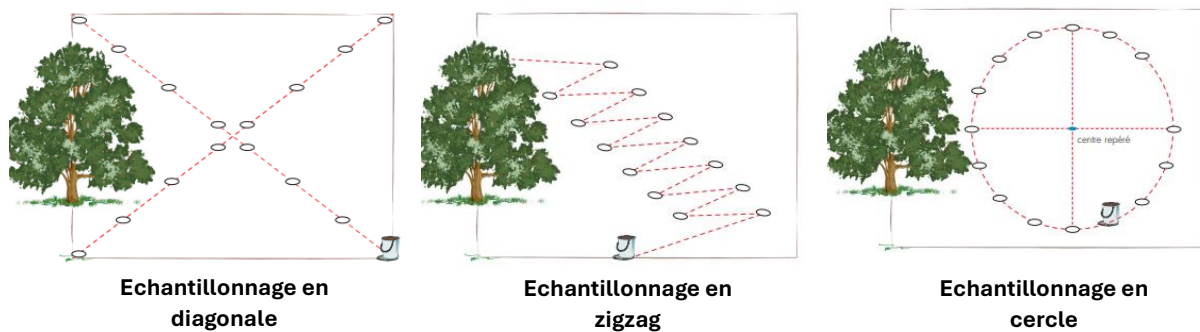


Figure 5: Méthode d'échantillonnage planifié en diagonale, zigzag et cercle

1.4. Echantillonnage ciblé

Les échantillons ciblés consistent en des prélèvements effectués sur des zones spécifiques où un problème a été identifié ou lorsqu'il est nécessaire de connaître la teneur de fond. Cet échantillonnage ne reflète pas la totalité de la parcelle [68].

2. Equipements d'échantillonnage

L'équipement d'échantillonnage doit être soigneusement nettoyé, dépourvu de tout débris et ne pas avoir été en contact avec un autre sol ou des engrais, afin d'éviter toute contamination qui pourrait altérer les résultats. Cet équipement ne doit pas être fabriqué en matériaux galvanisés, en cuivre ou en laiton, afin d'empêcher toute contamination par ces éléments [70]. Une tarière ou une pelle est utilisée pour prélever des carottes de sol, et ces échantillons doivent être placés dans un seau propre. Une tige métallique peut être utilisée pour détacher la terre de la tarière, le tout doit être conservé dans un sac en plastique épais. Un marqueur et des étiquettes sont également nécessaires pour identifier et nommer chaque échantillon [71]. Après sélection du type d'échantillonnage en fonction de l'analyse souhaitée et préparation du terrain, une procédure rigoureuse doit être suivie pour le prélèvement. Tout d'abord, la couche superficielle du sol doit être retirée sur environ 1 cm. Ensuite, la sonde est insérée perpendiculairement dans le sol jusqu'à une profondeur de 15 à 30 cm, selon les éléments à analyser. Entre 200 et 500 g

de sol sont prélevés par unité d'échantillonnage, puis les prélèvements de chaque unité sont mélangés dans un seau propre. Le mélange homogène est ensuite transféré dans un sachet en plastique propre, numéroté et étiqueté (incluant le numéro de l'échantillon, le nom du préleveur, le lieu, la date et l'heure). Chaque échantillon doit idéalement peser entre 500 g et 1 kg. Enfin, les sachets sont bien fermés pour éviter toute perte avant d'être envoyés au laboratoire pour analyse [72].

Après un échantillonnage rigoureux et conforme aux protocoles établis, l'échantillon de sol doit être soumis à une analyse visant à en déterminer les caractéristiques notamment les concentrations en nutriments essentiels tels que les nutriments primaires : l'azote, le phosphore, et le potassium. Deux principales approches peuvent être adoptées : une analyse en laboratoire, qui repose sur des procédures spécifiques et complètes garantissant des résultats précis, mais nécessitant un délai de plusieurs jours et des coûts relativement élevés, ou une analyse par capteurs intelligents, tels que les capteurs optiques ou électrochimiques..., qui se distinguent par leur réponse en temps réel et leur coût réduit, bien que leur précision puisse varier selon la méthode et les équipements utilisés. Dans les deux cas, une préparation préalable de sol est souvent recommandée, qu'elle soit sèche ou en solution. Ces deux approches, visent à optimiser les apports en nutriments pour une gestion agricole durable et performante.

III. Extraction des macronutriments primaires de sol

L'échantillonnage de sol est une étape souvent négligée dans une procédure d'analyse. Pourtant, un échantillon de sol conforme est un échantillon représentatif du terrain étudié, il reflète fidèlement ses caractéristiques [73]. Pour garantir une analyse fiable en laboratoire, l'échantillon doit être soigneusement préparé. Il doit être séché, broyé, tamisé à l'aide d'un tamis de 2 mm, puis conditionné dans des sachets propres et étiquetés de manière précise, avant d'être analysé.

L'analyse d'un sol vise à caractériser sa teneur en éléments nutritifs nécessaires à une bonne récolte. Cette analyse s'effectue souvent en deux étapes : L'extraction des éléments nutritifs, puis analyse de ces extraits.

L'extraction de sol est la procédure clé pour pouvoir évaluer la concentration des éléments disponibles pour les plantes. Elle dépend de l'élément nutritif ciblé et le type de sol. Elle repose sur l'utilisation de différentes solutions chimiques pour extraire l'élément désiré [72]. Comme l'échantillonnage, l'extraction est souvent sous-estimée, bien qu'elle soit d'une grande importance. Elle permet de déterminer la disponibilité réelle des éléments nutritifs dans le sol

pour les plantes. Une méthode d'extraction inadéquate peut entraîner des résultats inexacts, influençant négativement les décisions de fertilisation. Par ailleurs, la méthode d'extraction doit être adaptée aux propriétés spécifiques du sol, tels que son type et son pH.

1. Extraction de l'Azote disponible en sol

L'azote est assimilé par les plantes sous forme de nitrates tel démontré dans le paragraphe relatif à la fixation biologique de l'azote (Chapitre I.§I.1.2.4.). L'extraction des nitrates en sol se fait selon plusieurs méthodes, dépendant de type d'analyse, du type et du pH du sol. Elle peut être réalisée en se basant sur différents solvants et protocoles adaptés. En utilisant l'eau distillée comme solvant d'extraction, d'un ratio 1 :5, soit 40g de sol dans 200 ml d'eau distillée, le mélange est agité pendant 1h30 à l'aide d'un shaker, laissé en décantation toute une nuit, puis filtré à travers un filtre whatman #42 [74]. L'eau chaude aussi peut servir comme solution d'extraction, avec un ratio de 1 :20 où 5g de sol sont mélangés dans 100 ml d'eau chaude, après agitation et filtration, une aliquote en moyenne de 79ml est extraite pour analyse [75]. Une autre méthode utilise une solution de KCl démontrée efficace en 0,5M avec un ratio de 10 :1 [76], le mélange est agité 1h, puis filtré. Autres solvants sont également employés tels 0,01CaCl₂ [77] ou la solution Kelowna produite par 0.25M CH₃COOH et 0.015M NH₄F comme solution d'extraction [78]. En revanche, certaines solutions comme 0,5M K₂SO₄ [76] ou CuSO₄ [79] sont mentionnées meilleures, même si elles présentent des difficultés de préparation.

2. Extraction du phosphore disponible en sol

Comme l'azote, le phosphore est extrait de différentes techniques dépendantes du pH du sol ou du type de la méthode d'analyse à utiliser. Le Tableau 1 rassemble les différentes méthodes d'extraction à utiliser pour extraire le phosphore disponible du sol, avec leurs solutions d'extraction, son pH et le ratio sol -solution [80].

Tableau 1: Méthodes d'extraction du phosphore du sol

Méthode d'extraction	Solution d'extraction	pH de la Solution	Ratio sol-solution
Eau	Eau distillée	-----	1 :1,2
CaCl ₂	0,01M CaCl ₂	-----	1 :10
LiCl	0,4M LiCl	-----	1 :4
Olsen	0,5M NaHCO ₃	8,5	1 :20
Bray II	0,03 M NH ₄ F, 0,1 M HCl , 0,2M CH ₃ COOH, 0,25M NH ₄ NO ₃	1,0	1:7

Mehlich III	0,015 M NH ₄ F, 0,013 M HNO ₃ , 0,001 M EDTA	2,5	1 :10
CAL (Calcium-Acetate-Lactate)	0.3 M CH ₃ COOH, 0.05 M C ₆ H ₁₀ CaO ₆ , 0.05 M (CH ₃ COO) ₂ Ca	4,0	1:20
HCl	0.5M HCl	< 1	1:10
Oxalate	0.08 M (COOH) ₂ , 0.11 M (COONH ₄) ₂	3.0	1:50
Dithionite	0.2 M NaHCO ₃ , 0.12 M Na ₂ S ₂ O ₄ , 0.24 M C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	8.5	1:50

Pour des sols basiques, la méthode Olsen est la plus fréquemment utilisée, tandis que pour des sols acides, la méthode Bray II est recommandée. Les méthodes Mehlich III, HCl et CAL peuvent être utilisées pour tous les types de pH du sol, bien qu'elles produisent une solution extraite de nature acide.

3. Extraction du potassium disponible en sol

Le potassium disponible dans le sol correspond à la forme directement assimilable par les plantes. Son extraction peut être réalisée selon différentes méthodes, listés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2: Méthode d'extraction de potassium en sol

Méthode d'extraction	Solution d'extraction	Références
Eau	Eau distillée	[74]
Acétate d'ammonium	1M NH ₄ OAc	[79]
Bray P1	0,025M HCl+0,03M NH ₄ F	[81]
Mehlich III	0,015 M NH ₄ F, 0,013 M HNO ₃ , 0,001 M EDTA	[79]
CAL (Calcium-Acetate-Lactate)	0.3 M CH ₃ COOH, 0.05 M C ₆ H ₁₀ CaO ₆ , 0.05 M (CH ₃ COO) ₂ Ca	[82]
Calcium Chloride	1M CaCl ₂	[83]
Kelowna solution	0.25M CH ₃ COOH+0.015M NH ₄ F	[79]

Après une extraction précise du sol, l'analyse est réalisée en utilisant la méthode adaptée à l'élément étudié. Cette analyse peut être effectuée soit par des méthodes conventionnelles en laboratoire, soit à l'aide de nouvelles techniques issues de l'agriculture intelligente.

IV. Principales méthodes d'analyse de nutriments en laboratoire

L'analyse des nutriments de sol est essentielle pour évaluer sa fertilité. Une fois les échantillons prélevés, ils doivent être soumis à un laboratoire pour une analyse complète. Ce processus nécessite des équipements spécialisés, une expertise technique, et des compétences professionnelles pour interpréter les résultats obtenus. Ces analyses permettent de guider la fertilisation, d'ajuster les pratiques agricoles, et de définir une stratégie culturale optimale. D'où une amélioration des rendements et réduction des coûts d'engrais. Historiquement, la détection des nutriments reposait exclusivement sur des analyses chimiques, caractérisées par des processus longs et laborieux. Plusieurs techniques ont évolué au fil des décennies pour analyser les nutriments du sol, allant des méthodes chimiques classiques (colorimétriques, spectrophotométriques ou spectroscopiques) à des approches modernes intégrant des technologies avancées (spectroscopies et capteurs intelligents) permettant ainsi de répondre aux besoins croissants en matière de précision, de rapidité, et d'accessibilité dans l'évaluation de la fertilité des sols.

1. Analyse colorimétrique et spectrophotométrique

1.1. Azote total par méthode de kjeldhal

La méthode de Kjeldahl est une technique classique et normalisée, utilisée pour la détermination de l'azote total dans les sols, incluant l'azote sous forme d'ammonium (NH_4^+) et l'azote organique. Elle offre une estimation fiable de la teneur totale en azote (N) et s'applique à une large gamme de types de sols. Cette procédure repose sur plusieurs étapes, à commencer par la digestion de l'échantillon de sol dans de l'acide sulfurique concentré, accompagnée d'un mélange de catalyseurs qui régule la température d'ébullition et assure une dissolution complète du sol ainsi qu'une oxydation totale de l'azote organique en ammonium [84]

L'étape suivante consiste à libérer l'ammoniac (NH_3) du digestat par distillation à la vapeur, suivi de sa collecte et de sa quantification, généralement par titrage volumétrique avec une solution acide (analyse colorimétrique). En cas de besoin, cette méthode peut être adaptée pour inclure la quantification des nitrates en les transformant en ammonium, notamment par l'ajout d'acide salicylique. Grâce à sa robustesse et à sa précision, cette méthode demeure une référence incontournable pour l'analyse de l'azote total dans les sols [85].

1.2. Phosphore assimilable par spectrophotométrie

Cette méthode s'applique à la détermination du phosphore assimilable dans les échantillons de sol agricole impliquant plusieurs étapes successives, à commencer par l'extraction de l'échantillon de sol à l'aide d'une méthode d'extraction spécifique. Ensuite, l'extrait obtenu est filtré, suivi d'une préparation colorimétrique destinée à rendre le phosphore détectable par spectrophotométrie [86]. Enfin, l'absorbance de la solution est mesurée à une longueur d'onde de 882 nm, permettant une quantification précise du phosphore assimilable.

2. Analyse par photomètre à flamme

La photométrie à flamme, également appelée émission atomique à flamme, est une technique analytique qui remonte au 19^e siècle et qui s'est continuellement perfectionnée au fil des siècles. Cette méthode, quantitative et qui peut offrir des indications qualitatives, repose sur la pulvérisation d'une solution contenant l'échantillon dans une flamme, où l'échantillon est vaporisé, atomisé, puis excité. Les atomes excités de l'élément cible émettent une lumière caractéristique à des longueurs d'onde spécifiques. La lumière émise est séparée du reste du rayonnement grâce à un dispositif optique, et l'intensité de cette lumière est mesurée. Cette intensité est ensuite corrélée à la concentration de l'élément, généralement par comparaison avec une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions standard. Cette technique est particulièrement adaptée à l'analyse des métaux alcalins (tels que le sodium et le potassium) et des alcalino-terreux (tels que le calcium et le magnésium) présents en petites quantités dans les solutions de sol. Toutefois, la portée de la méthode peut être élargie en modifiant les conditions de la flamme ou les techniques d'extraction utilisées, permettant ainsi la détection de nombreux autres éléments [87].

3. Analyse par Spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une méthode analytique de grande précision qui permet de quantifier une soixantaine d'éléments chimiques comprenant des métaux et certains non-métaux présents en solution de sol. Cette technique présente une excellente sensibilité, particulièrement aux éléments de longueur d'onde dans le domaine UV-visible. Elle repose sur l'étude de l'absorption de lumière par les atomes libres. Après la préparation de l'échantillon sous forme de solution, celui-ci est vaporisé soit dans une flamme, soit dans un four à graphite, selon le type d'absorption atomique employé. Comparé à la photométrie à flamme, les températures utilisées sont plus basses, vu que l'excitation des atomes n'est pas

nécessaire. Une lampe à cathode creuse, remplie d'un gaz inerte (comme l'argon ou le néon), permet l'émission d'une lumière caractéristique à des longueurs d'onde spécifiques à un élément cible. Lors du passage de cette lumière à travers le nuage d'atomes vaporisés, l'atome absorbe uniquement la lumière de sa longueur d'onde correspondante. L'intensité lumineuse absorbée est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon. En mesurant la diminution de l'intensité lumineuse et en la comparant avec des standards de concentrations connues, il est possible déterminer avec précision la concentration de l'élément à analyser. Cette méthode est reconnue par sa robustesse et adaptée à une large gamme d'éléments, y compris ceux difficiles à détecter par photométrie à flamme [87].

4. Spectrométrie à plasma à couplage inductif

La spectroscopie à plasma inductif ICP est une méthode physique qui, contrairement à l'AAS, permet le dosage de plusieurs éléments simultanément. Elle permet l'analyse de presque la quasi-totalité des éléments chimiques sauf quelques un qui sont difficiles à mettre en solution, tels que l'hydrogène, les gaz rares, le carbone, l'oxygène, l'azote, etc... ou ceux extrêmement instables ou volatils comme le mercure. Comparé à l'AAS, cette technique est très sensible même à des concentrations plus faibles [88]. L'ICP nécessite un échantillon liquide, la voie la plus fréquente, est la réalisation d'une digestion acide afin de préparer une solution de sol adaptée à l'analyse des éléments chimiques. Cette préparation est ensuite entraînée à des phénomènes d'ionisation et de séparation d'éléments par des excitations thermiques, au cours de son injection en plasma soit d'argon ou d'hélium, à très haute température permettant ainsi de caractériser chaque élément selon son analyseur utilisé. Cette spectroscopie peut être utilisée selon deux techniques optiques ICP-OES ou de masse ICP-MS. La technique optique permet la quantification des éléments selon les longueurs d'ondes caractéristiques des photons émis par le plasma des atomes excités. Alors que, l'ICP-MS dirige les atomes ionisés vers un spectromètre de masse où ils sont triés selon leur rapport masse/charge et puis quantifiés. Cette technique est extrêmement sensible, elle permet la détection des concentrations à l'ordre de partie par million et fonctionne même pour les isotopes. Elle est idéale pour les applications à détection précise tel le domaine de toxicologie, contrôle de pollution des métaux lourds, de même que pour les analyses isotopiques. Cependant, cette technique demeure coûteuse et exige une maintenance importante [89].

5. Analyseur à flux continu segmenté

L'analyse à flux continu constitue une technique couramment utilisée pour déterminer les concentrations de divers paramètres tels que les nitrates, le potassium, les phosphates, les sulfates.... Cette méthode permet l'analyse, que ce soit d'une manière indépendante ou simultanée en fonction des capacités de l'appareil et des d'éléments cibles. Elle offre également l'avantage de l'analyse rapide d'un grand nombre d'échantillons. Toutefois cette technique demeure coûteuse vis-à-vis l'acquisition, l'installation et l'entretien nécessaire pour maintenir la bonne précision. Mais elle reste fiable pour des analyses environnementales, d'agriculture ou de contrôle de qualité [90].

Analyse du flux continu (AFC) est un terme général qui englobe à la fois l'analyse en flux segmenté (AFS) et l'analyse par injection de flux (AIF). L'AFS est une technique automatisée qui se compose de différents modules, notamment un échantillonneur, une pompe, des bobines de mélange, des traitements d'échantillons optionnels (dialyse, distillation, chauffage, etc.), un détecteur et un générateur de données. L'analyse à flux continu segmenté repose sur un pompage continu d'échantillon et des réactifs correspondant aux éléments cibles, à une vitesse constante et débit déterminé. Le flux liquide composé d'échantillon et des réactifs prélevés est divisé par des bulles d'air en segments distincts dans lesquels se produisent des réactions chimiques tout en les transportant dans des tubes et des serpentins de mélange. L'analyse des éléments autres que les alcalins et les alcalino-terreux, repose sur des réactions colorimétriques utilisant un photomètre à flux continu pour déterminer leurs concentrations, et pour ces éléments, des méthodes ont également été mises au point telles que la photométrie de flamme, la fluorométrie.... Les échantillons et les étalons sont traités de manière identique lorsqu'ils parcourent la voie fluidique, ce qui élimine la nécessité du recours à un signal d'état stable. Les résultats sont automatiquement générés sous forme de signaux et tableaux en fin d'analyse [91].

Ces méthodes d'analyses offrent des résultats très précis et fiables, mais présentent quelques limites notamment le temps d'analyse et le coût élevé. Face à toutes ces limites, les agriculteurs se dirigent vers l'agriculture intelligente, qui apporte des solutions innovantes grâce à l'intégration de technologies avancées, optimisant ainsi la prise de décisions agricoles [92].

V. Agriculture intelligente

L'agriculture intelligente, est dite aussi gestion intelligente d'exploitation, se base sur la combinaison de l'agriculture classique à des solutions numériques et des techniques

intelligentes. Cette combinaison permet à l'agriculteur de gagner en efficacité et mieux gérer son exploitation.

En optimisant l'utilisation des ressources et en réduisant l'impact environnemental, l'agriculture intelligente offre aux agriculteurs la possibilité d'améliorer à la fois la quantité et la qualité de leurs productions grâce aux technologies modernes, qui permettent l'automatisation des pratiques agricoles, issues de la quatrième révolution industrielle.

L'agriculture intelligente s'appuie sur un réseau d'objets connectés qui collectent et analysent des données, facilitant ainsi la prise de décision.

1. Technologies de l'agriculture intelligente

Les nouvelles technologies agricoles recueillent les différentes données nécessaires, qu'elles transmettent à une plateforme centrale où celles-ci sont analysées à l'aide de l'intelligence artificielle ou du machine learning [93]. Sur la base de ces analyses, des recommandations agricoles sont générées.

1.1. Internet des objets (IOT)

L'internet des objets (IOT) joue un rôle clé dans l'agriculture intelligente, facilitant la surveillance des cultures, du sol, des conditions météorologiques, et du bétail. Grâce à des appareils connectés tels que des capteurs et des caméras, les agriculteurs peuvent avoir, en temps réel, les informations nécessaires pour ajuster leurs pratiques, améliorer les rendements, et réduire les coûts [94].

Les capteurs basés sur IOT sont utilisés dans des domaines variés tels que l'agriculture de précision, la surveillance des bétails aussi dans le suivi des cultures (Mesure de la température, la teneur en nutriments...), et la lutte antiparasitaire. Ils permettent également de donner les prévisions météorologiques détaillées [95]. Les données collectées sont analysées offrant à l'agriculteur des recommandations pratiques afin de prendre les décisions adéquates et d'optimiser leurs activités.

1.2. Big data et analyses de données

Le Big Data a pour objectif de stocker et de gérer d'énormes quantités de données numériques, afin de les exploiter et d'en extraire des informations utiles. Ces informations peuvent valoriser les pratiques agricoles tant en terme de réduction de coût que d'amélioration des techniques agricoles (prédiction de rendement, accroissement de durabilité ...) [96]. L'agriculteur collecte

un grand nombre de données qui permettent au Big data de générer des modèles capables d'optimiser les pratiques culturales de manière intelligente, garantissant ainsi une production meilleure. Cela entre dans le cadre de l'agriculture intelligente.

1.3. Drone et imagerie

Au cours de ces dernières décennies, Les drones et l'imagerie satellitaire ont commencé à être appliqués dans le domaine de l'agriculture. En s'appuyant sur ces technologies, les agriculteurs ont pu augmenter leurs rendements agricoles. Combinées aux GPS et au Big data, ces techniques permettent la détection des crises liés à l'eau, à l'alimentation, ainsi qu'aux pathologies végétales [97].

Les drones et l'imagerie satellitaire aident les agriculteurs à mieux gérer leurs cultures, et peuvent être bénéfiques aussi bien pour les petites que pour les grandes exploitations agricoles. Ils offrent différentes applications, notamment la surveillance des cultures ou la pulvérisation aérienne des engrais ou de pesticides en quantités définies [98].

1.4. Robots agricoles

Récemment, les robots ont pris une importance croissante dans le secteur agricole, accomplissant efficacement aussi bien des tâches basiques que difficiles. Ils permettent d'automatiser de nombreuses opérations, tels que le semis, la récolte et l'entretien des cultures. Aussi dans le domaine de l'élevage, ces robots peuvent assurer la traite des vaches, l'épandage des aliments et la surveillance des terres et des pâturages. Contrairement aux humains [96], ils offrent une production accrue en périodes plus courtes tout en garantissant une grande précision et meilleures rentabilités. De plus, leur utilisation contribue à la réduction des déchets et à l'optimisation des ressources agricoles.

2. Application de l'agriculture intelligente

L'agriculture intelligente facilite le travail des agriculteurs en intégrant de nouvelles technologies, leur permettant d'améliorer les rendements tout en réduisant les coûts. Elle s'applique à tous les domaines d'exploitation, de la surveillance des conditions climatiques à l'élevage, en passant par la culture des terres et la gestion de l'irrigation [99].

2.1. Station météorologique intelligente

Les stations météorologiques intelligentes, installées sur les terrains agricoles, permettent de collecter des données environnementales afin d'aider les agriculteurs à cartographier les

conditions climatiques de leurs exploitations. Ces informations leur permettent de sélectionner les cultures les plus adaptées et de mettre en place les mesures nécessaires pour améliorer leur productivité [98].

2.2. Automatisation des serres

Grâce à l'agriculture intelligente, il est possible de recueillir en temps réel des informations précises sur les conditions des serres, telles que la température, l'état du sol ou encore le taux d'humidité. Cela facilite l'ajustement automatique des paramètres ainsi qu'une intervention rapide en cas de besoin [100].

2.3. Culture intelligente

L'agriculture intelligente permet de recueillir des données relatives aux sols, à l'irrigation et aux types de cultures, facilitant ainsi une gestion optimisée des exploitations. Elle aide à prendre des décisions rapides concernant l'utilisation des engrais et des pesticides, ainsi qu'à intervenir efficacement en cas de problèmes ou de maladies détectables [94]. Grâce à ces différentes technologies, elle permet une meilleure gestion des terres agricoles.

2.4. Surveillance et gestion de bétails

L'agriculture intelligente permet d'automatiser l'élevage du bétail en assurant son suivi et en surveillant son état de santé. Elle peut, également, gérer la traite des vaches, la distribution alimentaire et le contrôle des pâturages. Ces innovations, contribuent à une gestion plus efficace de l'élevage tout en réduisant les coûts [101]. Cependant, elle présente également quelques défis, tels que la nécessité de formations pour avoir les compétences techniques, le besoin de connectivité dans les zones rurales, ainsi que les enjeux liés à la cybersécurité, notamment la protection contre les logiciels malveillants et le vol de données.

Toutefois, cela n'empêche pas le développement de ces méthodes innovantes pour l'analyse du sol vu leur importance.

VI. Méthodes alternatives pour analyse de sol

Les méthodes alternatives sont des méthodes spécialement basées sur l'agriculture intelligente. Elles représentent une évolution majeure dans le monde de l'agriculture, utilisant des technologies innovantes tels Machine Learning, Big Data et technologies connectées. Avantageux pour les agriculteurs, facilitant leurs travaux et augmentant leurs productions [102].

Ces méthodes peuvent se présenter sous différentes formes de capteurs : électrochimiques, optiques, mécaniques, biologiques et autres..., ou de consoles connectées, de drones ou d'autres dispositifs technologiques avancés [103].

1. Capteurs optiques

Les capteurs optiques entrent également dans le cadre de l'agriculture sèche, qui nécessite une préparation de sol en avance mais sans passer par l'extraction en solution. Ils utilisent des ondes lumineuses pour évaluer l'état de sol et des plantes. Ces capteurs peuvent fonctionner à partir de l'imagerie, de l'analyse des rayons UV-visibles, infrarouges ou autres.

En s'appuyant sur des technologies avancées tels que le Machine Learning et le Big Data, les capteurs optiques fournissent des données quantitatives précises en analysant les schémas de réflexion et d'absorption de la lumière. Cela permet aux agriculteurs de détecter rapidement les carences en nutriments, les conditions de stress des cultures et d'obtenir des résultats en temps réel [104].

2. Capteurs mécaniques

Les capteurs mécaniques sont conçus pour analyser la compacité du sol ainsi que sa résistance à l'infiltration de l'eau. Ils fonctionnent grâce à des sondes innovantes intégrées in situ dans le sol, mesurant la résistance en fonction de la pression exercée.

Ces capteurs fournissent des résultats immédiats, permettant à l'agriculteur de détecter rapidement d'éventuelles anomalies et d'éviter ainsi des dépenses importantes [105].

3. Capteurs biologiques

Les biocapteurs sont équipés de composants biologiques tels que des enzymes ou des anticorps. Ils peuvent être de nature électrochimique ou basés sur d'autres technologies, fournissant en temps réel des données sur des molécules spécifiques ou des agents pathogènes présents dans le sol ou dans les plantes.

Ces biocapteurs jouent un rôle essentiel dans la surveillance de l'état des plantes, notamment en cas de stress ou de déséquilibre hydrique. Ils aident les agriculteurs à optimiser les conditions de croissance et à prendre des décisions éclairées pour la protection des cultures [106].

4. Capteur de température et humidité

La température et l'humidité jouent un rôle crucial dans la santé et la productivité des cultures. Les capteurs dédiés à ces paramètres jouent un rôle important dans l'optimisation des conditions de croissance des plantes. Ils fournissent des données en temps réel grâce à des plateformes d'analyse avancées, permettant ainsi aux agriculteurs de prévoir les tendances météorologiques, d'anticiper les phénomènes de stress des cultures et de prendre des décisions nécessaires concernant l'irrigation et la récolte. Les capteurs de température, basés sur des sondes numériques thermométriques, fournissent des données essentielles pour identifier et atténuer les effets des températures extrêmes. De même, les capteurs d'humidité permettent d'ajuster les calendriers d'irrigation tout en surveillant les niveaux d'humidité nécessaires à la croissance des végétaux, contribuant ainsi à créer des conditions optimales pour les cultures [107], [108].

5. Capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont des capteurs permettant la mesure de la concentration, d'une espèce en solution ou dans un espace semi-solide, à l'aide des équilibres électrochimiques réalisés aux interfaces électrode/électrolyte. Ces capteurs comprennent, en général, deux à trois électrodes, une électrode de travail, une autre de référence et parfois une troisième indicatrice. Ces capteurs fonctionnent sur le principe qui repose, dans sa forme, a une relation similaire à celle de Nernst [109]. Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction : Conductimétrique, Ampérométrique, Voltamétrique ou Potentiométrique.

5.1. Capteurs conductimétriques

Les capteurs conductimétriques bien qu'ils soient peu répandus, mais ils restent un type de dispositif facile à réaliser. Basés sur deux électrodes, ils mesurent les variations de conductivité électrique dues à la présence d'ions dans l'analyte en solution. La conductance mesurée est proportionnelle à la concentration des ions spécifiques présents dans le système. Ce dernier doit être préalablement étalonné à l'aide d'une solution de conductivité connue [110]. Il est aussi possible de déposer une couche sensible sur l'électrode de travail. En présence d'espèces piégées sur la couche sensible, la réaction provoquée par ces espèces conduit à un changement de la conductance de la couche sensible, d'où avoir la concentration de l'élément désiré [111].

5.2. Capteurs ampérométriques

Ces capteurs permettent la mesure des espèces oxydables ou réductrices en solution. Ils se caractérisent par la relation entre l'intensité du courant et la concentration de l'analyte. L'analyse repose sur la courbe intensité-potentiel obtenue en appliquant une surtension entre les électrodes indicatrices et de références en lien avec les réactions d'oxydo-réduction des espèces électro-actives.

Ce type de capteurs présente une bonne sélectivité intrinsèque, étant donné que le processus d'oxydo-réduction des analytes électro-actifs se produit à des potentiels bien définis. L'intensité du signal, correspondant aux pics de réduction ou d'oxydation de l'élément cible, est proportionnelle à sa concentration [112].

5.3. Capteurs volta-métriques

Les capteurs volta-métriques sont connus par leur robustesse, simplicité et haute sensibilité. Ces capteurs sont constitués d'un système de trois électrodes, il permet la mesure du courant résultant de l'oxydo-réduction des composés présents en solution sous l'effet de la variation contrôlée de la différence de potentiel entre les deux électrodes spécifiques. Les courbes $i=f(E)$ obtenues sont appelées voltammogrammes. En effet, différentes techniques de volta-métrie peuvent être mises en œuvre pour étudier la réponse recherchée. Les plus utilisées sont la volta-métrie cyclique, différentielle pulsée et à ondes carrées [113].

5.3.1. Volta-métrie cyclique

Méthode efficace pour caractériser une réaction de transfert de charge, et identifier la présence de réactions intermédiaires. Elle consiste à appliquer un balayage de potentiel linéaire, en fonction du temps, à l'électrode de travail. Il débute par un potentiel E_1 pour lequel aucune réaction électrochimique significative ne se produit encore, et progresse jusqu'à un potentiel E_2 où elle ne se produit plus. Par la suite, un balayage inverse est effectué, ramenant le potentiel de E_2 jusqu'au potentiel initial E_1 . Le voltammogramme obtenu présente des pics caractéristiques reflétant la cinétique de la réaction ainsi que la réversibilité du système, permettant ainsi de caractériser l'espèce étudiée au cours des différents balayages [114].

5.3.2. Volta-métrie à impulsion différentielle (DPV)

La DPV est une technique dans laquelle on applique à l'électrode de travail une impulsion d'amplitude P_H et de durée P_w surimposée à une rampe de potentiel appliquée par paliers successifs, avec un incrément de potentiel défini. Le courant est mesuré deux fois immédiatement avant l'impulsion, donnant un courant I_1 et à la fin de l'impulsion donnant un

courant I_2 puis la différence entre les deux courants ΔI est enregistrée en fonction du potentiel imposé. Dans le voltamogramme obtenu, le courant se présente sous forme de gaussienne dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution [115].

5.3.3. Volta-métrie à onde carrée (SWV)

La volta-métrie à onde carrée est une technique particulière de volta-métrie par impulsion, qui consiste à appliquer à l'électrode de travail une variation de potentiel en forme d'onde carrée d'amplitude P_H surimposée à une rampe de potentiel en escalier d'incrémentations S_H et de durée S_T . Une période de l'onde carrée comporte une impulsion aller et une autre de retour, qui correspond à la durée de la rampe en escalier (S_T). Le courant est mesuré deux fois dans chaque onde carrée [115].

5.3.4. Volta-métrie par redissolution Anodique (ASV)

Ce type de volta-métrie est basé sur une méthode électrochimique qui vise la détermination des concentrations à l'état de traces et en ultra-traces de métaux lourds et d'autres substances électrochimiquement actives. Cette technique quantitative se caractérise par sa haute sensibilité et s'applique essentiellement aux ions métalliques, à l'aide d'une électrode de mercure à goutte tombante. Ceci se fait, dans un premier temps, par réduction électrolytique à un potentiel déterminé (variable avec les ions) des ions concentrés sur l'électrode en un temps donné, puis par inversement du sens de balayage. Les analytes, les métaux amalgamés, en particulier, sont oxydés et repassent en solution les uns après les autres suivant leurs potentiels standards en donnant un pic d'intensité dont la valeur maximale est en fonction de la concentration initiale en ions [116].

5.4. Capteur potentiométrique

Les capteurs potentiométriques sont des dispositifs électrochimiques à deux électrodes, comprenant une électrode de travail et une autre de référence. Ce capteur se distingue par la mesure de l'accumulation du potentiel de charge sur l'électrode de travail par rapport à celle de référence. Cette mesure est effectuée dans une cellule électrochimique dont le courant est constant ou nul assurant ainsi la stabilité du potentiel enregistré. Cette méthode est basée sur l'exploitation de Nernst reliant la différence de potentiel de la cellule au Log de la concentration de l'espèce X en solution [109].

Il est aussi possible de déposer une couche sensible sélective d'un ion précis sur l'électrode de travail, cette couche est appelée membrane sélective d'ion. Ces électrodes deviennent donc des

électrodes spécifiques aux ions. Parmi les grands types d'électrodes spécifiques potentiométriques utilisées, les électrodes sélectives d'ion (ISE) et les électrodes spécifiques à transistor à effet de champs (ISFET) [117].

5.4.1. Capteur iono-sélectif

Les capteurs iono-sélectifs sont constitués d'une électrode de travail sur laquelle est fixée une membrane iono-sensible sélective pour un ion spécifique, appelée électrode sélective d'ion (ISE), ainsi que d'une électrode de référence. L'ISE mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes. Lorsque l'électrolyte interagit avec la membrane iono-sensible, le potentiel de l'électrode de mesure varie en fonction de la concentration des ions ciblés. Cette variation suit la relation de Nernst, établissant une proportionnalité entre le potentiel mesuré et la concentration ionique. Les électrodes sélectives d'ions sont utilisées dans de nombreux domaines d'application grâce à leur large gamme de détection. Toutefois, elles présentent des inconvénients telles que la fragilité et les dimensions relativement importantes [118].

5.4.2. ChemFET

ChemFETs sont des capteurs chimiques conçus d'un transistor à effet de champs de type MOSFET (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) doté d'une grille métallique isolée, Cette grille est modifiée par l'intégration d'une couche chimiquement sensible qui permet la détection des atomes, molécules, ou ions dans des milieux liquides ou gazeux. Ces capteurs chimiques présentent plusieurs avantages, notamment une forte compatibilité avec les technologies de la microélectronique grâce à la miniaturisation de leurs dimensions, un faible coût de fabrication, ainsi qu'une simplicité d'utilisation [119].

Le ChemFET sensible aux ions est appelé ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor). Il s'agit d'un type de capteur basé sur des transistors chimiques à effet de champs, conçu pour mesurer la concentration d'un ion spécifique dans une solution, ou un milieu semi-solide. Cette sensibilité est due au remplacement du métal de la grille isolée du MOSFET par une membrane sélective d'ions qui permet la diffusion des ions ciblés. Cette diffusion induit une variation du potentiel chimique entraînant ainsi une variation de la tension de seuil du transistor [119].

Les ISFETs résultent, donc, de la combinaison de deux technologies, les électrodes sélectives d'ions ISE et les Transistors à Effet de Champs miniaturisés. Cette combinaison permet de parvenir à une technologie polyvalente, utilisée dans de multiples domaines d'application, tels que la biologie, la biochimie, la médecine, la sécurité, l'agriculture et l'environnement. Le choix du domaine de l'application dépend du type de membrane utilisée de la forme et des dimensions de l'ISFET employé.

Conclusion

L'analyse du sol joue un rôle essentiel dans l'obtention de bonnes récoltes, qu'elle soit réalisée à l'aide de méthodes classiques ou de techniques modernes. Ce chapitre a mis en évidence les principales caractéristiques du sol ainsi que la nature de ses éléments nutritifs essentiels. Il a également présenté un aperçu des différentes méthodes de détection, allant des approches traditionnelles aux technologies avancées utilisées dans le cadre de l'agriculture intelligente. Ce chapitre a démontré l'ensemble du processus couvrant depuis l'échantillonnage jusqu'aux analyses, et il a souligné l'importance d'intégrer des méthodes innovantes pour une gestion optimisée de la fertilité des sols.

Chapitre II.

Transistors à effet de champs sélective d'ions

(ISFET)

Chapitre II. Transistors à effet de champs sélective d'ions (ISFET)

Introduction

Les transistors à effet de champs sensibles aux ions (ISFET, *Ion Selective Field-Effect Transistor*) introduits par Bergveld en 1970, sont des capteurs de type ChemFET. Ils présentent une structure électronique similaire à celle des Semi-conducteur MOSFET, sauf que la grille métallique est remplacée par une membrane chimique sélective qui permet la mesure de la concentration de l'ion en solution. Les ISFETs reposent sur le principe des transducteurs potentiométriques, qui mesurent la différence de potentiel électrique à l'interface solide/liquide en fonction de la concentration d'ion cible, conformément à l'équation de Nernst [119]. L'ISFET est le résultat de la combinaison des électrodes sélectives d'ion (ISE, *Ionic Selective Electrode*) et les transistors à effet de champs miniaturisés, cette combinaison confère à l'ISFET plusieurs avantages, notamment une haute sensibilité, une réponse en temps réelle, un coût réduit et une grande facilité d'utilisation, ainsi qu'un format miniaturisé, le rendant portable et adapté à diverses applications analytiques. Les ISFETs sont utilisés dans divers domaines d'applications, notamment l'environnement (Contrôle de la qualité des eaux et des sols), l'agriculture et l'horticulture, le secteur biologique et biomédical, ainsi que l'industrie (pharmaceutique, chimique et agroalimentaire). Ils sont également intégrés dans des systèmes portables, offrant des solutions analytiques adaptés à de nombreuses applications.

Ce chapitre détaillera la fonctionnalité des capteurs ISFET, leur principe de fonctionnement, composition (Schématique), membrane, mode d'échange ionique, limite de détection, sélectivité et interférence.

I. Principe de fonctionnement électrochimique des ISFET

Les capteurs électrochimiques potentiométriques, tels que les ISFETs, sont basés sur la liaison d'un matériau solide avec une solution électrolytique, qui présente une substance contenant des ions libres rendant le liquide électriquement conducteur.

Dans la plupart des cas, cette union peut être exprimée simplement par une ligne verticale

solide | solution

Ainsi, dans d'autres situations, où deux phases différentes de matériaux sont jointes, une double couche caractéristique de charge à la frontière entre les deux est induite, ce qui rend l'interface électriquement chargée, ou il peut également y avoir un transfert de charge, par un courant induit entre cette double couche ; ce trafic d'électrons se produit dans les deux directions de l'interface, induisant une différence de potentiel qui est proportionnelle à la concentration de la masse de la solution. Ce phénomène est exploité comme mécanisme de détection de certains capteurs. Ainsi en connaissant la nature des matériaux en présence, il est possible de comprendre la structure de cette interface électronique. Lorsque le flux d'électrons est identique dans les deux directions, l'interface atteint un équilibre électrochimique. De nombreux capteurs à l'état solide utilisent cet équilibre comme principe de fonctionnement [120].

1. Principe de fonctionnement du MOSFET

Les ISFET sont une technologie construite sur la base du MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors*), dont le principe de fonctionnement est fondé sur le contrôle de courant électrique entre une source et un drain au sein d'un matériau semi-conducteur [121].

1.1. Matériaux semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs tels que le silicium (Si), le gallium (Ga), le germanium (Ge) et l'arsenic (As), ainsi que de leurs combinaisons, comme l'arséniure de gallium (GaAs) ne possèdent ni les propriétés des conducteurs ni celles des isolants. Ils ne peuvent conduire l'électricité que sous certaines conditions définies, ce qui les caractérise, en fait, d'excellents dispositifs pour le contrôle du courant électrique. Leur conductance varie en fonction du courant ou du potentiel appliqué.

Dans un semi-conducteur, il existe deux types de porteurs de charge :

- **Porteurs négatifs**, qui sont les électrons situés dans la bande de conduction.
- **Porteurs positifs**, appelés trous, présents dans la bande de valence.

Le dopage permet de modifier les propriétés électriques des semi-conducteurs, en créant des semi-conducteurs de type N ou P :

- **Type N** : Introduit des ions donneurs (cations fixes), qui libèrent des électrons et augmentent ainsi la conductivité.

- **Type P** : Introduit des ions accepteurs (anions fixes), qui créent un déficit d'électrons et favorisent la conduction par les trous.

1.2. Structure du MOSFET

Le MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*) fonctionne sur le principe du contrôle de courant entre deux régions semi-conductrices, appelées drain et source, situées sur le même substrat. Une grille, positionnée entre ces deux régions, est isolée électriquement par une fine couche de dioxyde de silicium (SiO_2). Cette isolation empêche tout transfert direct de charge, et la grille influence donc le courant drain-source (I_{DS}) uniquement par effet électrostatique, via une tension externe (V_{GS}) appliquée entre la grille et la source comme démontré dans la figure 6. En raison de la très forte résistance d'entrée de la grille, le courant qui la traverse est négligeable. La structure formée par le semi-conducteur, l'oxyde et la grille constitue un condensateur MOS (CMOS), élément fondamental du fonctionnement du transistor. [121].

La jonction métal-oxyde-semiconducteur constitue la structure fondamentale de tous les dispositifs MOS.

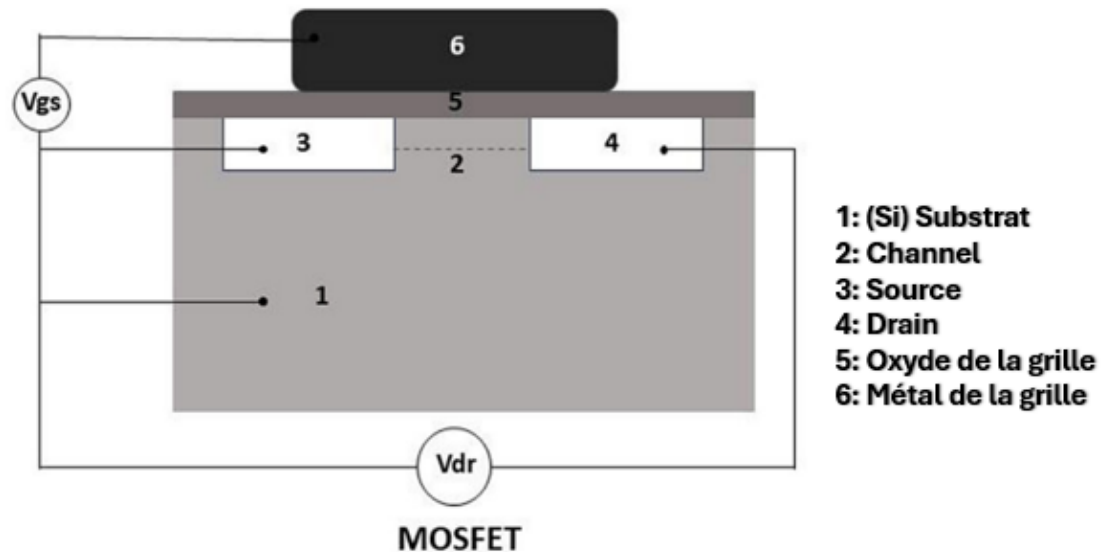


Figure 6: Structure de MOSFET

Le transistor MOSFET présente trois régimes de fonctionnement : bloqué, linéaire et saturé.

- **Régime bloqué** : Lorsque la tension grille-source V_{GS} est inférieure à la tension de seuil V_T ($V_{GS} < V_T$), le transistor est à l'état de blocage. Dans ce cas, les trous sont repoussés

vers le substrat, empêchant ainsi la formation d'un canal conducteur entre la source et le drain. Aucun courant I_D ne circule alors entre ces deux électrodes.

- **Régime linéaire** : Lorsque la tension grille-source atteint ou dépasse la tension de seuil ($V_{GS} \geq V_T$), les trous présents dans le substrat sont repoussés, permettant la formation d'un canal d'électrons. Dans cette configuration, le courant drain-source I_D varie proportionnellement à la tension drain-source V_{DS} . Le transistor fonctionne alors en régime linéaire.
- **Régime de saturation** : Lorsque la tension drain-source V_{DS} dépasse une valeur critique appelée V_{DSat} , le courant I_D cesse de croître avec V_{DS} et atteint un niveau de saturation I_{DSat} . Dans ce régime, le transistor fonctionne comme une source de courant contrôlée par la tension V_{GS} .

Dans le cas des ISFET, la structure centrale est une jonction oxyde-solution en contact avec un semi-conducteur, formant ainsi un dispositif équivalent à celui du CMOS. Cette configuration est connue sous le nom de condensateur électrolyte-oxyde-semiconducteur (CEOS) [122].

2. Principe de fonctionnement de l'ISFET

Reposant sur le fonctionnement du transistor semiconducteur MOSFET, la structure ISFET est basée sur l'interface entre l'oxyde et l'électrolyte, en interaction avec le semiconducteur. Le comportement des ISFETs est principalement déterminé par cette interface solution-isolant, dont la structure est similaire à celle du CMOS, sauf qu'une solution est introduite entre les couches de métal et d'oxyde. Par ailleurs, le CEOS constitue une configuration plus simple, dont les caractéristiques ne sont pas influencées par d'éventuels effets non linéaire associés à l'ISFET. Ainsi, l'analyse des caractéristiques capacité-tension (C-V) du CEOS permet de mieux comprendre les propriétés des structures plus complexes intégrées aux ISFETs [122].

2.1.pH-ISFET

Le pH-ISFET représente la forme la plus simple des ISFETs, basée sur la structure CEOS. Il est obtenu en retirant le métal de la grille du MOSFET et en immergeant le capteur dans une solution électrolytique, tout en l'associant à une électrode de référence. Ainsi, l'oxyde de grille est en contact direct avec l'électrolyte, tandis que l'électrode de référence remplace le métal de la grille du FET, conduisant à la nouvelle structure illustrée à la figure 7 [123].

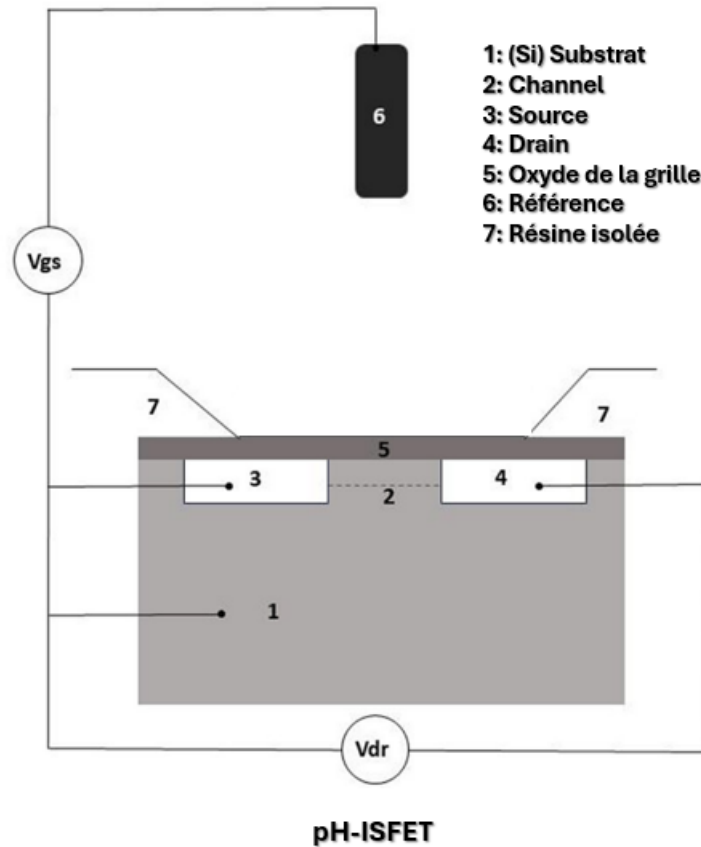
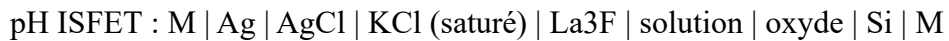


Figure 7: Structure du pH-ISFET



Comme dans le MOSFET, le courant de drain (I_{ds}) circule du drain vers la source à travers son canal, dont la résistance est influencée par le champ électrique perpendiculaire au sens du courant ainsi que par le potentiel de l'interface formée par la couche d'oxyde et la solution aqueuse. Par conséquent, la tension de sortie du transistor est directement liée à la concentration ionique de la solution. Lorsque le dioxyde de silicium (SiO_2) est employé comme isolant, une variation du pH de la solution entraîne une modification du potentiel de surface en raison de la présence de groupes hydroxyles (OH) qui établissent un équilibre électrochimique avec les ions H^+ et OH^- . Ce phénomène peut être modélisé à l'aide d'un modèle de dissociation qui décrit la transduction électrochimique en fonction de l'état d'ionisation des groupes SiOH présent à la surface de l'oxyde. Ainsi, la sensibilité et la sélectivité chimique des ISFETs sont principalement déterminées par les propriétés de l'interface électrolyte-isolant. La sensibilité au pH des ISFETs à base de SiO_2 étant inférieure à la limite théorique de Nernst [124], plusieurs matériaux inorganiques ont été proposés pour améliorer leurs performances, notamment l'alumine (Al_2O_3) [125], le nitrure de silicium (Si_3N_4) [126] et le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5) [127]. Ces

matériaux, déposés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en complément du SiO₂, offrent des performances optimisées en termes de sensibilité et de stabilité du signal.

2.2. Electrode de référence

L'électrode de référence constitue une demi-cellule correspondant à un système électrochimique. Elle doit être stable et totalement insensible aux ions cibles. Sa principale caractéristique réside dans son potentiel constant, indépendamment de la composition de la solution analyte. Elle joue un rôle essentiel dans l'observation, le contrôle et la mesure du potentiel de l'électrode indicatrice, également appelée électrode de travail. Parmi les électrodes de référence les plus couramment utilisées, on retrouve celles à base d'argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) et de calomel, reconnues pour leur robustesse et leur fiabilité. Cependant, ces électrodes peuvent présenter des interférences avec les bromures, sulfures et iodures dans des conditions spécifiques, et dans certains cas, avec les hydroxydes à des pH élevés [128].

2.3. Structure de l'ISFET

Pour rendre l'ISFET sensible à un ion spécifique, il est à ajouter à la structure du pH-ISFET une membrane sélective à un ion cible comme illustré dans la figure 8. Cette structure peut être composée de deux systèmes, un premier qui est généralement basé sur une membrane en polymère directement liée à l'oxyde appelé système à membrane asymétrique, ou un second, qui ajoute entre l'interface de l'oxyde et la membrane une solution interne ou un film intermédiaire conducteur pour améliorer l'échange ionique nommé système à membrane symétrique [129].

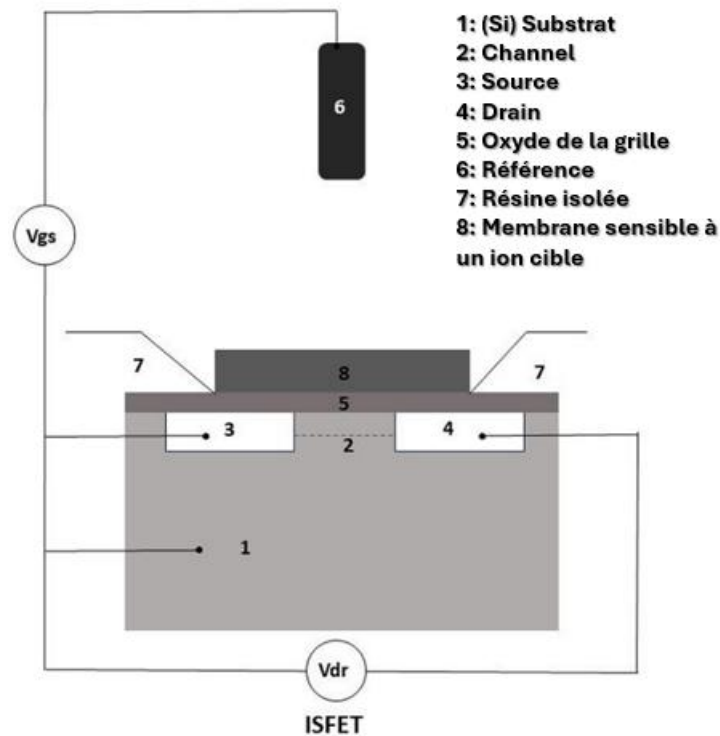


Figure 8: Structure de l'ISFET sensible à un ion cible

Le principe de fonctionnement de l'ISFET sensible à un ion repose sur le piégeage des ions au sein de la membrane sélective, qui est directement liée à la solution à analyser. Lorsque des ions spécifiques interagissent avec cette couche sensible, ils modifient la distribution des charges à l'interface, ce qui entraîne une variation de potentiel, influençant ainsi la variation de la tension de seuil du transistor V_T , qui est directement liée à la concentration des ions en solution, selon une relation dérivée de l'équation de Nernst [130].

II. Interfaces d'échange ionique (électrolyte-isolant)

Un capteur électrochimique en général comprend deux interfaces où un conducteur électronique et en contact avec un conducteur ionique, ou un électrolyte. De manière générale, le conducteur électronique peut être un métal, ou un semi-conducteur. Tandis que le conducteur ionique contient des ions mobiles.

Dans le cas des ISFETs, le premier conducteur est un métal, suivi d'un condensateur de type CEOS, puis, une membrane sélective d'ion peut être intégrée pour améliorer la spécificité du capteur.

1. Jonction métal-solution

Le fonctionnement d'un capteur électrochimique repose sur les réactions chimiques produites une fois le capteur est en contact direct avec la solution ionique. Ce contact est appelé jonction métal-solution qui désigne l'interface entre le métal (conducteur électronique) et la solution ionique (conducteur ionique). Il existe deux types de modèles de jonction métal-solution. Le modèle électrostatique qui n'incorpore pas les phénomènes dépendants du temps, il se concentre sur la manière dont les ions sont distribués statistiquement et la réorganisation des dipôles pour former une couche de charge à l'interface entre le métal et la solution, aussi il met l'accent sur les conditions d'équilibre sans transport net des ions. Il tient compte de l'orientation des molécules d'eau et des ions en solution sans considérer le mouvement dépendant du temps, et il permet la formation de la couche de Helmholtz qui est souvent modélisée tel un condensateur, qui permet de visualiser la séparation des charges et d'évaluer le potentiel électrique à l'interface. Et le modèle dynamique, qui contrairement à l'électrostatique, prend en considération les processus qui se produisent dans le temps tel le transfert de charge à l'interface. Il se focalise sur la manière dont la charge est échangée entre le métal et la solution, reflétant ainsi la nature dynamique de la réaction électrochimique. Ce modèle permet la compréhension du comportement transitoire des systèmes électrochimique telle la réponse en temps réelle du capteur ou celle des champs électriques ou de concentrations, car il permet l'analyse de la cinétique du transfert de charge et du transport ionique [129].

2. Jonction oxyde-solution

La jonction oxyde-solution désigne l'interface entre un matériau semi-conducteur ou un oxyde et une solution électrolytique. Dans le cas des ISFETs, cette jonction joue un rôle fondamental dans leur fonctionnement. Lorsqu'un oxyde est immergé dans une solution électrolytique, une double couche électrique se forme à l'interface, constituée d'une première couche d'ions adsorbés à la surface de l'oxyde et d'une seconde couche d'ions en solution. Cette configuration implique l'apparition d'un potentiel électrochimique influençant les propriétés du capteur.

2.1. Réponse Nernstienne

Eventuellement, l'oxyde subit un conditionnement préalable pour permettre l'existence d'un échange ionique avec la solution. Une fois l'oxyde est immergé dans la solution, il est en contact direct avec les ions en solution permettant l'établissement d'un équilibre électrochimique. Ces échanges impliquent des variations de potentiel mesurables, qui résultent de l'interaction entre

le potentiel chimique issu des ions dans la solution et le potentiel électrique à l'interface de l'oxyde. L'ampleur de cet échange ionique dépend directement de la concentration ionique dans la solution. Ainsi, toute variation de concentration entraîne un changement de potentiel, qui évolue de manière logarithmique en fonction de la concentration des ions dans la solution. Conformément à l'équation de Nernst (a), donnant ainsi une réponse dite Nernstienne [129].

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(A) \quad (a)$$

Où E : Potentiel mesuré entre les deux électrodes

E° : Potentiel standard regroupant le potentiel de jonction, et celui normal de l'électrode de référence...

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température en kelven ;

n : Valence de l'ion mesuré ;

F : Constante de Faraday (96 485 C/mol) ;

A : l'activité de l'ion cible (b)

Avec
$$A = \gamma C \quad (b)$$

γ : Coefficient d'activité

C : Concentration de l'ion cible [131]

Les réponses de la jonction oxyde-solution sont souvent modélisées par des équations Nernstiennes, qui établissent une relation thermodynamique entre le potentiel et la concentration ionique, cette propriété met en évidence la capacité des dispositifs basés sur cette jonction, tels que les ISFET, à détecter les changements de concentrations ioniques avec précision.

2.2. Site binding

La théorie du site binding est souvent utilisée dans les pH-ISFET, elle repose sur les équilibres des réactions avec les groupements fonctionnels surfaciques. Ces groupements à caractère amphotère dépendent du pH de la solution tel démontré dans la figure 9. La présence de ces groupements induit la déviation du potentiel décrit par l'équation de Nernst [132].

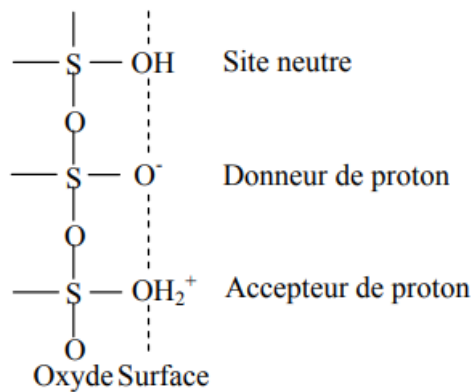


Figure 9 Théorie du site-binding

La charge à la surface du solide résulte de l'ionisation des groupements fonctionnels en surface, provoquée par leur réaction d'équilibre acido-basique avec les ions H^+ présents dans l'électrolyte. Ainsi, cette charge dépend de la concentration en ions hydrogène dans la solution, ainsi que du potentiel de surface, qui lui-même est influencé par la composition de l'électrolyte, générant ainsi le pH de la solution [132].

3. Jonction membranaire

Dans ce contexte, tel que dans l'ISFET sélective d'ion, la membrane est placée en contact direct avec l'analyte à analyser, ce qui permet une interaction immédiate entre la solution ionique et la membrane. Cette membrane, elle-même, est constituée d'un réseau en polymère conducteur, qui est dopé par des particules iono-sensibles, permettant ainsi une détection spécifique des changements de concentration ionique. Cette interaction ionique au niveau de la membrane entraîne des modifications de charge à sa surface, qui sont ensuite captées par un transducteur qui permet la transformation du signal ionique au signal électrique mesurable qui pourra ensuite être traité pour fournir des informations sur la concentration des ions dans l'analyte [133].

III. Membrane sélective d'ion

La membrane représente l'élément clé d'une électrode sélective, assurant la reconnaissance et la détection spécifique de l'analyte. En d'autres termes, elle constitue la composante réceptrice du capteur chimique, jouant un rôle déterminant dans la sélectivité et la performance du dispositif.

1. Composition membranaire

Pour qu'un capteur ionosensible, tel que l'ISFET, fonctionne de manière optimale, la présence d'une membrane spécifique à sa surface est essentielle. Cette membrane est principalement constituée d'une matrice polymérique ionosensible, composée d'un polymère de base, d'un ionophore, d'un plastifiant, ainsi que d'additifs et de solvants. La composition exacte de cette membrane varie en fonction de l'ion cible à détecter, afin d'assurer une sélectivité et une sensibilité adaptées à l'application envisagée.

1.1. Matrice polymérique

La matrice polymérique constitue la base d'une membrane, là où les autres constituants de la membrane sont dissouts. Elle est considérée comme matrice support qui contribue à la stabilité mécanique et chimique de la membrane.

Le polymère est considéré comme support de l'ionophore permettant son incorporation dans la membrane, il régule, aussi, la diffusion des ions et empêche la lixiviation des composants actifs, ce qui garantit la durabilité de la membrane, de même, il assure une bonne adhésion et résistance mécanique et donc une transduction efficace du signal ionique en signal électrique [133].

Le polychlorure de vinyle (PVC) est le polymère le plus communément utilisé dans les membranes des ISFETs [130], d'autres types de polymères ont été employés tels que les polymères photocurable : Aliphatic urethane diacrylate [134] ou fluoropolysiloxane (FPSX)[135].

Le polymère seul est rigide, cassant et ne permet pas une bonne mobilité ionique ou moléculaire. Il retrouve ses propriétés physiques compatibles lorsqu'il est mélangé à un plastifiant.

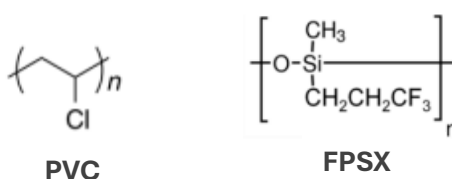


Figure 10: Types de polymères utilisés dans la matrice support d'une membrane

1.2. Plastifiant

Les plastifiants sont des composés organiques visqueux qui, en s'intégrant au polymère, forment un gel ou un plastisol conférant à la structure à la fois souplesse et résistance. Ils s'incorporent dans la matrice polymérique et agissent comme des solvants, augmentant ainsi la mobilité des

chaînes macromoléculaires et rendant la membrane plus flexible. Le choix du plastifiant dépend du type de polymère utilisé. Il doit posséder une masse molaire élevée, être lipophile et miscible avec le polymère ainsi qu'avec les autres composants de la membrane. Généralement, les plastifiants appartiennent aux classes des oligo-esters, des esters ou des éthers. Leur quantité, quelle que soit leur nature, doit être adéquate par rapport au polymère afin d'assurer une bonne réponse Nernstienne. Cependant, la nature du plastifiant peut également influencer des paramètres essentiels telles que la limite de détection et la stabilité de la membrane dans le temps [133].

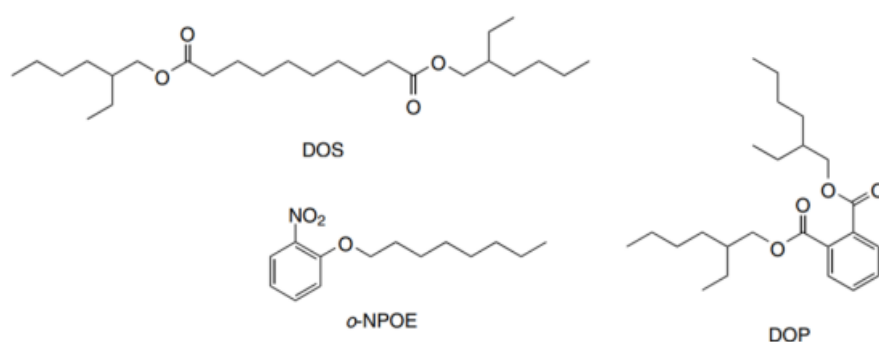


Figure 11:Exemples de plastifiants

1.3. Ionophore

L'ionophore est l'espèce clé déterminant la sélectivité de la membrane. Il s'agit d'une macromolécule généralement de structure cyclique, pouvant être chargée ou neutre, dotée de propriétés lipophiles. Sa spécificité repose sur la présence de cavités ou de semi-cavités permettant la reconnaissance sélective d'un seul ion ou un groupe limité d'ions. La sélectivité résulte de l'interaction entre l'ionophore est les ions complexés influençant ainsi la capacité de la membrane à distinguer les différentes espèces ioniques [136].

1.3.1. Ionophore de l'ion potassium

L'analyse du potassium présente un intérêt majeur pour la chimie du sol, en raison de son rôle essentiel pour le renforcement des parois cellulaires des plantes, et l'amélioration du processus photosynthétique. Cette contribution se traduit par une optimisation de la teneur en chlorophylle dans les feuilles favorisant ainsi la croissance de cultures. La surveillance de K⁺ est intéressante vue que les concentrations du potassium peuvent changer et influencer les cultures. Les ionophores du K⁺ peuvent être classés selon quatre groupes, notamment les antibiotiques, les éthers monos et bis-couronnés et les hémisphères.

Parmi les antibiotiques ionophores de potassium, la valinomycine est la plus couramment utilisée, suivie de la nigéricine, présentées dans la figure 12. Selon plusieurs études, la valinomycine présente une réponse plus rapide et une sélectivité supérieure à celle de la nigéricine. Concernant les ionophores sous forme d'éthers couronnés, ceux contenant une unité pyridine et deux lactones le « c » dans la figure 13, présentent une alternative économique à la valinomycine. Toutefois, les éthers de couronnes dibenzo-30-couronne-10 dans la figure 13-a et dinaphtho-30-couronne-10 (Figure 13-b) se présentent plus performant pour la détection sélective du potassium, leur flexibilité et leur grande taille facilitent l'encapsulation des K^+ , optimisant ainsi leur efficacité. Les ionophores bis-couronnés présentent une sélectivité spécifique pour les ions métalliques alcalins en fonction de la taille de leur cavité. Certains bis(benzo-couronne-5), notamment ceux basés sur un squelette d'acide dicarboxylique, montrent une bonne sélectivité pour K^+ , parfois même supérieure à la valinomycine. Et les ionophores hémisphériques présentent une durée de vie plus élevée, bien que les pentes de réponses deviennent rapidement sub-Nernstiennes [137].

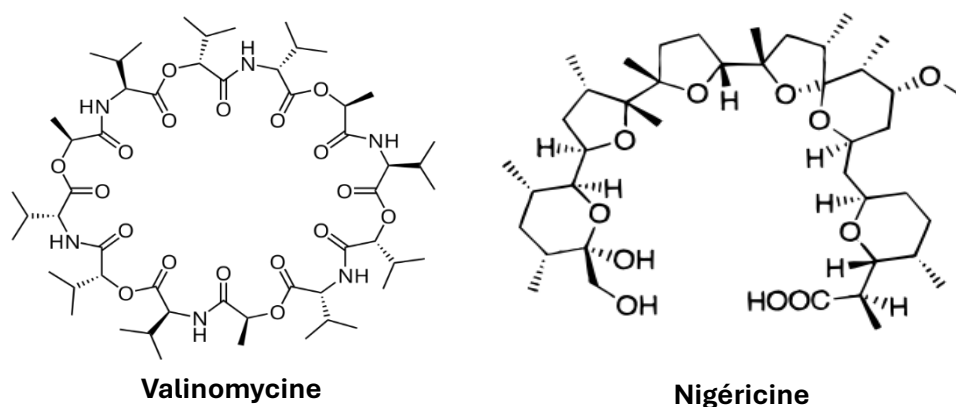


Figure 12: Ionophore de potassium antibiotique

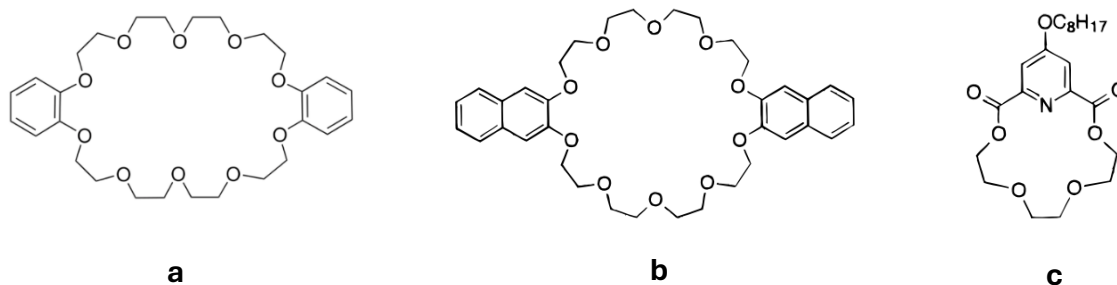


Figure 13: Ethers couronnés

1.3.2. Ionophore de l'ion nitrate

Différentes approches ont été explorées pour la détection des ions nitrate, notamment l'incorporation de complexes métalliques, l'utilisation de polymères fonctionnalisés, l'électropolymérisation du pyrrole sur des électrodes en carbone vitreux, ainsi que l'emploi de liquides ioniques [138].

Des études ont mis en évidence l'efficacité des membranes en PVC contenant des complexes de vanadium (IV) pour la détection des nitrates. Ces membranes se sont révélées sélectives vis-à-vis des nitrates par rapport aux autres ions interférants, bien qu'elles présentent une interférence accrue aux ions OH^- à des pH élevés [138]. D'autres recherches ont porté sur l'utilisation d'échangeurs ioniques tels que le MTDA et le TDDA [79], ce dernier ayant démontré de meilleures performances. De plus, certains travaux ont exploré l'emploi d'ionophores spécifiques, notamment le TOAN, le TDMAN et le TDPNN, avec une supériorité observée pour le TOAN [81], [139].

Parmi ces différentes stratégies, le TDDA- NO_3 demeure l'ionophore le plus utilisé en raison de sa sélectivité et de sa stabilité vis-à-vis des ions nitrates [140].

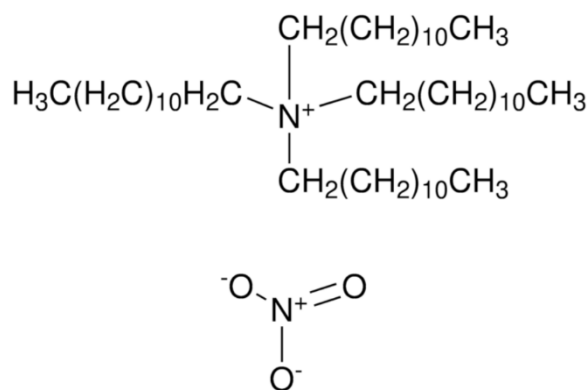


Figure 14: Tetradodecylammonium nitrate (TDDA-NO₃)

1.3.3. Ionophore de l'ion phosphate

Selon plusieurs études, les membranes polymères de phosphates peuvent être classées selon trois catégories celles basées sur des composés organostanniques, des polyamines cycliques ou des dérivés de l'uranium salophène.

Les composés organostanniques fonctionnent comme transporteurs en coordonnant le centre d'étain avec l'ion HPO₄²⁻. Parmi eux, le bis(p-chlorobenzyl) étain dichlorure qui a montré la meilleure sélectivité pour le HPO₄²⁻. Au fil des années, les recherches ont conduit au développement de nouveaux ionophores, meilleur en sélectivité, comme les composés binucléaire, le bis(tribenzylétain) oxyde, qui incorporé dans une membrane en PVC donne une bonne réponse linéaire. Pour obtenir une excellente sélectivité des ions H₂PO₄⁻, d'autres études ont proposé l'utilisation de chlorure de tributylétain, comme ionophore. Par ailleurs, d'autres travaux ont porté sur les polyamines cycliques pour la détection de HPO₄²⁻ où la N₃-polyamine cyclique s'est révélée la plus sélective. Une autre approche a été développée avec une membrane en PVC intégrant des dérivés de l'uranium salophène en tant qu'ionophores pour la détection du phosphate. Parmi eux, La salophène III dotée de substituants t-butyl a démontré la meilleure sélectivité pour H₂PO₄⁻ dans des solutions à pH 4,5 [81]. Ce composé est aujourd'hui l'un des plus utilisés dans ce domaine.

1.4. Additifs ioniques

Les additifs ioniques, également appelés sites ioniques, sont composés d'un anion ou d'un cation hydrophobe associé à un contre-ion hydrophile, assurant ainsi l'électroneutralité du système. Leur rôle principal est de faciliter le passage des ions primaires à travers la membrane tout en limitant l'interférence des contre-ions, un phénomène connu sous le nom d'exclusion de Donnan. Il est essentiel d'ajuster précisément leur concentration par rapport à celle des

ionophores afin de préserver la sélectivité de la membrane. Indispensables, ces additifs améliorent également les performances de détection des membranes [130].

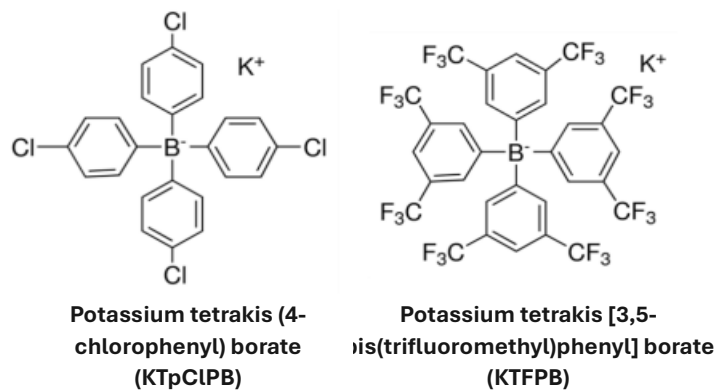


Figure 15: Exemples d'Additifs ioniques

1.5. Solvant

Le solvant est utilisé pour diluer les composants de la membrane lors de sa préparation. Son rôle principal est de dissoudre de manière homogène le réseau polymérique, le plastifiant, l'ionophore et l'additif ionique afin d'obtenir une membrane uniforme, mince et régulière après son évaporation.

Le solvant le plus couramment utilisé est le Tétrahydrofurane (THF), qui est un composé hétérocyclique, incolore caractérisé par une faible viscosité et une constante diélectrique élevée qui lui permet de dissoudre une vaste gamme de composés qu'ils soient polaires ou apolaires. Il est aussi utilisé comme solvant dans les applications électrochimiques telles que l'électrodéposition [141].

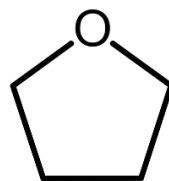


Figure 16: Tetrahydrofurane (THF)

2. Dépôt de la membrane

La membrane sélective d'ion est préparée à partir d'un mélange de matrice polymérique constituée de polymère, de plastifiant, d'ionophore, d'additif ioniques dissout dans un solvant qui sera évaporé par la suite.

La préparation forme une couche fine et homogène, qui est ensuite déposée sur la surface de l'électrode. Plusieurs techniques de dépôt de membrane sont utilisées, notamment : le dip coating (le revêtement par immersion), le spin coating (dépôt par centrifugation) ou le drop casting (dépôt par goutte), ou aussi le spray coating (le revêtement par pulvérisation). D'autres méthodes, telles que le revêtement par barre ou par racle, peuvent également être employées en fonction des exigences spécifiques de la membrane.

2.1. Dip coating

Le dip coating, ou revêtement par immersion, consiste à plonger l'électrode dans la solution membranaire, puis à la retirer, formant ainsi une fine couche liquide qui sèche par évaporation du solvant. L'épaisseur de la couche sèche obtenue dépend de plusieurs paramètres, tels que la vitesse de retrait, le débit d'air et le taux d'évaporation du solvant. Cette technique est économique, simple et facile à mettre en œuvre. Elle permet d'obtenir des revêtements homogènes, minces et très uniformes sur différents types de substrats, même avec une rugosité de surface de l'ordre du nanomètre [142].

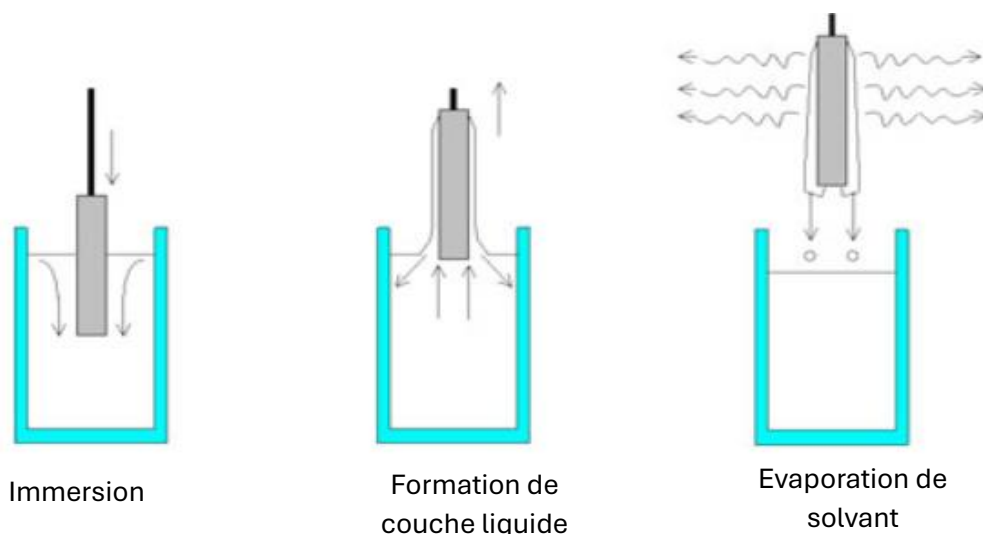


Figure 17: Dip coating (revêtement par immersion)

2.2. Spin coating

Dans le cas du revêtement par centrifugation, il est à déposer la solution sur le substrat, puis faire tourner le tout à grande vitesse. La force centrifuge de cette accélération constante, ainsi que la solution visqueuse permettent à la solution de se répartir uniformément sur le substrat. L'épaisseur de la couche est déterminée par la vitesse de rotation.

Ce type de revêtement produit des couches uniformes, et fonctionne avec de différents types de solutions ce qui fait de lui une technique puissante et très utile [143].



Figure 18: Spin coating (revêtement par centrifugation)

2.3. Drop casting

Le drop casting est une technique similaire au spin coating, mais sans rotation. Une goutte de solution est déposée sur le substrat, puis laissée à sécher naturellement ou sous l'effet d'un chauffage doux. Cette méthode est particulièrement adaptée aux solutions à forte viscosité, produisant généralement une couche plus épaisse et moins uniforme que le spin coating. Bien qu'il puisse entraîner une rugosité importante en fonction des conditions de séchage, il présente l'avantage de ne nécessiter aucun équipement spécifique [144].

Cette technique est couramment utilisée pour le revêtement des capteurs électrochimiques et des dispositifs flexibles.

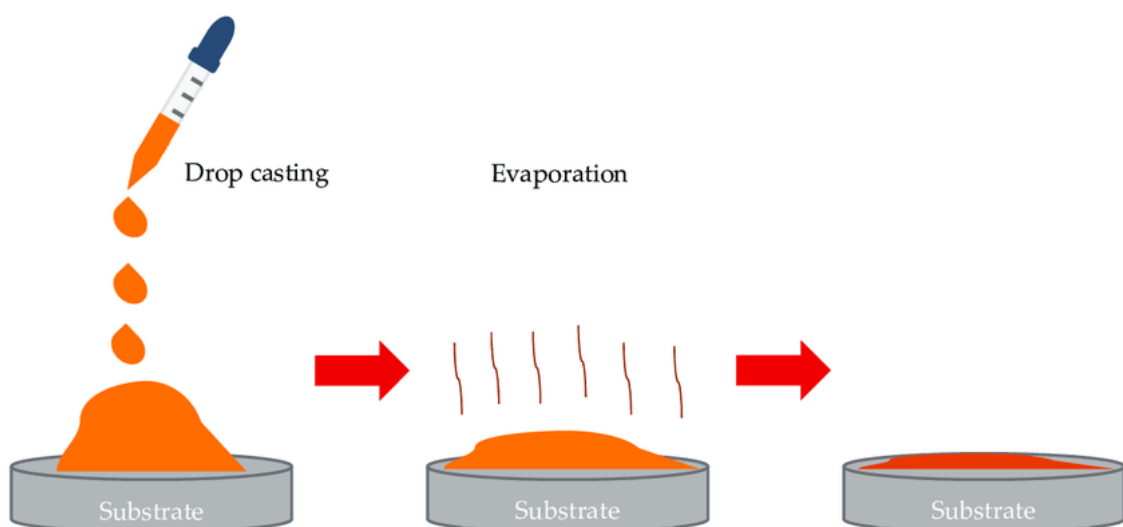


Figure 19: Drop casting (dépôt par goutte)

2.4. Spray coating

Le spray coating ou revêtement par pulvérisation consiste à disperser la solution à l'aide d'un flux de gaz sous pression, qui la distribue en un flux continu de fines gouttelettes. Cette méthode est rapide et permet de déposer des couches minces dont l'épaisseur dépend de la viscosité de la solution, des caractéristiques du flux de gaz et de la vitesse de pulvérisation. Elle favorise également une évaporation rapide du solvant, ce qui facilite la réalisation de revêtements multicouches, c'est-à-dire le dépôt successif de plusieurs couches [145].

L'ultrasonique spray coating est une version plus avancée du spray coating, offrant une meilleure uniformité et un contrôle plus précis des couches déposées, bien qu'il soit généralement plus lent et plus coûteux en raison de l'équipement utilisé [146].

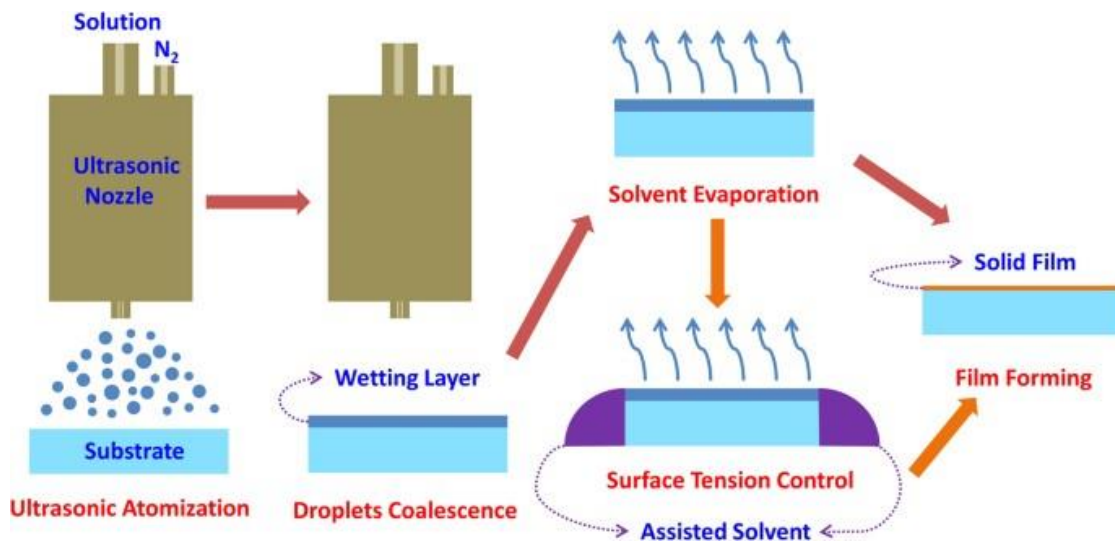


Figure 20: Ultrasonique Spray coating (revêtement par pulvérisations ultrasoniques)

3. Processus de transport ionique entre la membrane et la solution

Le transport ionique à travers une membrane est un processus influencé par la concentration ou le potentiel électrique, influençant le déplacement des ions. Ce transport suit le modèle solution-diffusion-ionique, conforme à la loi de Fick, et dépend principalement de la présence d'ionophores ou de résines échangeuses d'ions.

Lorsque des ionophores sont présents, qu'ils agissent comme porteurs ou canaux, le transport ionique s'effectue par diffusion facilitée, suivant le gradient de concentration. Ce mécanisme est à la fois spécifique et réversible, garantissant un transport ionique sélectif à travers la membrane [147].

En revanche, les résines échangeuses d'ions fonctionnent différemment. Elles sont basées sur des groupes ioniques fixes, qui peuvent être cationiques, anioniques, amphotères, bipolaires ou mosaïques. Contrairement aux ionophores, leur mécanisme repose sur une diffusion sous l'effet de forces motrices liées aux gradients de concentration ou de potentiel électrique. Ce transport est généralement irréversible et son efficacité dépend de la concentration des ions et de leur mobilité dans la membrane. Ainsi, la sélectivité des résines échangeuses d'ions varie en fonction du type d'échangeur utilisé [148].

IV. Propriétés du capteur ISFET

Le capteur ISFET permet de mesurer la concentration d'un ion spécifique par la transformation du potentiel mesuré à l'aide d'un système électronique spécialisé. Chaque capteur présente des caractéristiques spécifiques telles la sensibilité, la plage de détection, la sélectivité, la précision ...

1. Sensibilité

La sensibilité d'un capteur traduit la relation entre les variations du signal de sortie et la concentration de l'espèce cible. Un capteur chimique est considéré comme sensible lorsqu'une faible variation de concentration entraîne une modification significative du signal mesuré. Cette sensibilité est représentée par la pente linéaire de la courbe d'étalonnage, qui illustre l'évolution du signal de sortie en fonction du logarithme de l'activité de l'ion primaire. Elle dépend à la fois du corps d'épreuve et du transducteur utilisé [149].

2. Limite de détection

La limite de détection correspond à la concentration minimale qu'un ISFET est capable de détecter de manière fiable. Elle dépend à la fois de la sensibilité du capteur, du bruit de fond, de l'échantillon préparé et de l'interférence ainsi que de la résolution instrumentale, utilisée pour mesurer le signal. Ainsi, elle constitue un critère essentiel pour évaluer la performance de l'ensemble formé par le capteur et la solution de mesure [150].

3. Limite de quantification

Différemment à la limite de détection, la limite de quantification désigne la plus faible concentration que l'ISFET peut mesurer avec précision et fiabilité, et pas seulement détecter [151].

4. Sélectivité

La réponse d'un capteur chimique dépend de sa capacité à discriminer l'espèce cible parmi les autres ions présents, ce qui entraîne une modification du signal de sortie. La sélectivité est évaluée en fonction de l'activité ionique. Toutefois, les variations de force ionique sont généralement négligées lors du calcul des coefficients de sélectivité, qui sont souvent estimés directement à partir des concentrations des ions en solution [152].

5. Interférence

L'interférence désigne l'effet indésirable modifiant la réponse du capteur, altérant ainsi la précision de la mesure de l'ion primaire. L'interférence dans un capteur ISFET peut provenir d'ions non ciblés, de variations de force ionique ou du pH [153].

5.1. Interférence ionique

Les ions de même groupement chimique ou de même valence peuvent interagir avec la membrane sélective de l'ISFET, modifiant le signal électrique et affectant ainsi la sélectivité du capteur, ce qui peut provoquer une fausse estimation de concentration de l'ion cible.

5.2. Variation de force ionique

La variation importante de la force ionique peut modifier l'activité ionique et influencer l'estimation de la concentration du capteur.

5.3. pH de la solution

L'ISFET est souvent basé sur une réponse liée au pH par l'effet de surface sur l'oxyde de la grille. Le changement du pH de la solution peut fausser la réponse du capteur bien que la concentration de l'ion cible est constante.

6. Précision

L'écart entre la valeur réelle du paramètre mesuré et la valeur indiquée par le capteur définit la précision de la mesure. Celle-ci est généralement exprimée en pourcentage et correspond à l'incertitude absolue associée à la concentration mesurée. Une précision élevée repose sur une bonne corrélation entre la concentration réelle et celle mesurée [15].

7. Temps de réponse

Temps nécessaire pour que le signal de sortie atteigne son état stable avant un nouveau changement de concentration de l'ion à analyser [154].

8. Stabilité

La stabilité du capteur correspond au fait de garder sa capacité et ses performances sur une période de fonctionnement. Elle est liée aux dérives temporelles ainsi que la stabilité de la ligne de base et à la variation de sa sensibilité [155].

9. Dérive du capteur

Concerne les dérives qui peuvent provoquer une variation dans le résultat du capteur à la suite de contaminations ou vieillissement du matériau sensible ou de modifications de conditions environnementales. Il existe trois types de dérives d'un capteur [156] :

- **Dérive de la ligne de base**

Représente une variation progressive, et non désirée, au fil du temps dans le signal référence du capteur en absence du paramètre mesuré.

- **Dérive temporelle**

Désigne la variation du signal de sortie du capteur au fil du temps indépendamment des changements des concentrations mesurées. Ceci affecte la précision et la fiabilité des mesures sur une longue période.

- **Dérive du signal**

Considère la modification progressive de la réponse du capteur, soit d'une façon constante, périodique ou irrégulière due à des facteurs externes ou internes.

V. Etalonnage du capteur

En générale, l'étalonnage présente le processus de détermination de la justesse d'un capteur. Il présente un processus essentiel pour la conformité des mesures et leur précision, en se basant sur des étalons de référence qui assurent la bonne fonctionnalité du capteur. Pour les ISFET, le processus d'étalonnage se fait selon deux étapes.

1. Etalonnage du capteur ISFET

Le capteur ISFET est un capteur potentiométrique qui suit un analogue Nernstien et qui permet, à l'aide d'une membrane sélective, de quantifier la concentration des ions précis dans une solution donnée. Afin de garantir une bonne réponse vis-à-vis la concentration ionique, le capteur suit un processus d'étalonnage en deux étapes [157].

- **Conditionnement du capteur**

Pour rendre le capteur capable de permettre l'échange ionique, il doit être immergé dans une solution et rester en contact direct avec celle-ci pendant une période suffisante, afin d'atteindre un équilibre électrochimique, et activer les pores membranaires.

- **Calibration du capteur**

La calibration d'un capteur consiste à ajuster ses mesures pour obtenir des résultats précis. Cela se fait en comparant ses valeurs à des références connues. Permettant ainsi d'appliquer les ajustements nécessaires et minimiser les erreurs de mesure.

Dans le cas des capteurs ISFET, la calibration se fait par immersion dans différentes solutions de concentrations connues, suivie de la construction de la courbe d'étalonnage permettant de vérifier la sensibilité du capteur et d'ajuster sa réponse si nécessaire.

2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage représente la variation d'une grandeur physique mesurée en fonction de la concentration du soluté à partir de solutions étalons [158].

Pour les ISFETs, la courbe d'étalonnage représente la variation du potentiel mesurée en fonction du logarithme de la concentration de l'ion en solution, suivant la loi de Nernst décrite dans le chapitre II § II,1.2.

$$E = E^{\circ} + P \ln(A)$$

Avec P la pente qui décrit la sensibilité du capteur.

VI. Etudes bibliographiques sur l'utilisation des capteurs ISFETs pour la détermination des NPK dans le sol

De nombreuses études utilisent les capteurs ISFETs pour la détection des macronutriments NPK dans le sol. Pour la détection des ions nitrates, différentes études utilisent l'ISFET avec un système d'analyse par injection de flux (FIA) pour la détection des nutriments du sol, en continu et en temps réel, mais cela nécessite un système d'extraction complexe. L'une de ces études porte sur un ISFET avec quatre capteurs intégrés dans un système d'injection de flux utilisant différents débits, pour mesurer les niveaux de nitrate dans le sol. Le R^2 de cette étude est compris entre 0,89 et 0,99 pour le débit le plus élevé et entre 0,72 et 0,99 pour le débit le plus faible [159]. D'autres ont testé le même système fonctionnel avec un extracteur automatisé. Le résultat était bon avec le système manuel d'extraction du sol ($R^2 > 0,9$), mais n'était pas satisfaisant avec le système automatisé [160]. D'autres ont eu le privilège de travailler avec la méthode ISFET dans le sol, les ISFET utilisés ont été fabriqués à l'aide de membranes polymères photodurcissables et ont présenté une bonne corrélation avec les méthodes standard. Ces travaux confirment la faisabilité des capteurs ISFET pour l'analyse du sol [161]. Toutes ces études confirment que cette technique a une réponse à court terme et qu'elle est plus avantageuse que les méthodes conventionnelles en raison de son faible coût et de sa haute densité de détection des nutriments du sol dans de vastes zones. Des études ont utilisé des ISFET avec une membrane en PVC, leur plage de détection était entre 10^{-5} M et 10^{-1} M, avec une durée de vie entre 5 et 6 mois, et une sensibilité entre 25 et 57 mV/Dec [81], [162]. Une étude a combiné trois membranes en PVC pour améliorer la précision, mais les résultats sont restés à peu près les mêmes avec une sensibilité de 54 mV/Dec et une limite de détection de $2,3 \cdot 10^{-4}$ M [139]. D'autres ont utilisé un processus de pressage à chaud, la sensibilité de leurs capteurs et leur durée de vie ont légèrement augmenté, mais la plage de détection est restée la même [163]. Une autre étude a changé le type de membrane, elle a utilisé une membrane photocurable, la durée de vie a augmenté à 7 mois et la sensibilité -62,6 mV/Dec, d'autre part la plage de détection a été réduite de $2,3 \cdot 10^{-5}$ M à $6 \cdot 10^{-2}$ M [161].

Pour les ions de potassium, en utilisant l'eau comme solution d'extraction, une réponse linéaire de Nernstian avec une pente allant de 54,6 à 58,2 mV/Dec est obtenue à des concentrations allant de 10^{-5} à 10^{-1} M. Contrairement à Kelowna et Bray P1, la pente a diminué jusqu'à 46 mV/Dec et 41 mV/Dec, respectivement, pour la détection du potassium à des concentrations allant de 10^{-4} à 10^{-1} M, où $1,7 \cdot 10^{-4}$ et $2,6 \cdot 10^{-4}$ M sont les limites de détection, respectives. Pour

Mehlich III, la pente est considérablement réduite à 20-25 mV/Dec dans la gamme de détection de 10^{-3} à 10^{-1} M, avec 10^{-1} M comme limite de détection [79]. J. Artigas et al. [161] ont utilisé des ISFET au potassium directement dans le sol et ont travaillé avec des membranes photocurables. Ils ont constaté que cette membrane est plus adhésive à la surface que la membrane en chlorure de polyvinyle (PVC) ; elle a également une longue durée de vie d'environ sept mois, et son signal dans le sol est relativement stable. Avant l'essai dans le sol, ils ont testé le système dans des solutions aqueuses de potassium et ont obtenu une sensibilité de 55,7 mV/Dec dans la gamme de $7,10^{-5}$ à 10^{-1} M avec $4,10^{-5}$ M comme limite de détection, dans le sol, la sensibilité est tombée à 32 mV/Dec au cours du premier mois et a été considérablement réduite au cours du deuxième mois. Par rapport aux méthodes standard, les résultats, de cette étude, obtenus dans le sol n'ont pas montré une bonne précision, mais une forte corrélation. Une autre étude a utilisé un ISFET avec une membrane de valinomycine et un polymère PVC. Ils ont travaillé sur trois types de sol indien, avec une extraction de 20 % du sol par de l'acétate d'ammonium neutre 1 N et ont utilisé un photomètre à flamme comme méthode conventionnelle. La sensibilité de l'étalonnage était d'environ 60 mV/dec dans la plage de $7,10^{-5}$ à 10^{-1} M, et le R^2 du potassium dans l'extrait de sol était de 63 % [162]. Les ISFET à potassium peuvent également être utilisés en horticulture, comme mentionné dans cette étude [164], ou comme substrats hydroponiques [165].

Concernant les ions dihydrogénophosphates, certains chercheurs ont utilisé l'ISFET en tant que biocapteur avec un système d'analyse par injection de flux (FIA) pour la détermination du phosphate [166]. D'autres ont utilisé différents types de membranes, comme des complexes organostanniques, pour le phosphate dibasique et monobasique, mais qui ont des durées de vie très courtes de 15 jours à 1 mois, avec une pente et une plage linéaire qui diffèrent d'un type d'ion phosphate à l'autre, près de 60 mV/Dec pour $H_2PO_4^-$ avec une plage linéaire de 10^{-4} M à 10^{-1} M, et 30mV /dec pour HPO_4^- , avec une plage de 5×10^{-6} M à 10^{-1} M [167]. D'autres ont essayé quatre types de polyamines cycliques, les amines cycliques N3, N4, N5 et N6, en tant qu'ionophores pour détecter les ions phosphate dibasiques. Ils présentent une longue durée de vie de 9 mois, et approximativement la même pente et la même plage (pente-29mV /dec, plage de 10^{-6} M à 10^{-1} M) que la membrane d'organoétain [168]. D'autres ont développé une membrane dérivée du salophène d'uranyle pour un phosphate monobasique, elle présente une durée de vie double de celle de la membrane organostannique (environ 2 mois) et presque la même pente et la même plage (pente 59mV /dec, et plage de 10^{-4} M à 10^{-1} M) [169]

Conclusion

Ce chapitre a donné une vue générale sur les capteurs ISFETs, leur principe de fonctionnement, leur composition membranaire, et leurs propriétés spécifiques. Tout d'abord, le principe de fonctionnement des ISFETs repose sur la variation du potentiel induite par les interactions ioniques à l'interface électrode/membrane, permettant ainsi la détection et la quantification des ions cibles en solution. Ensuite, la composition membranaire joue un rôle clé dans la sélectivité et la sensibilité du capteur. La membrane contient spécifiquement un ionophore, un plastifiant, un polymère et des additifs ioniques, chacun ayant une fonction importante dans l'amélioration de la réponse du capteur. Enfin, les propriétés des ISFETs ont été abordées ainsi que les méthodes d'étalonnage des ISFET. Une étude bibliographique sur les études déjà menées des NPK-ISFET. En conclusion, les capteurs ISFETs représentent une technologie prometteuse pour l'analyse ionique grâce à leur miniaturisation et leur réponse rapide.

Chapitre III. Méthodologie d'Analyse : Échantillonnage, Instrumentation et Calibration

Chapitre III. Méthodologie d'Analyse : Échantillonnage, Instrumentation et Calibration

Introduction

L'agriculture consiste un secteur très important dans l'économie marocaine, elle contribue de plus de 14% du PIB national [170]. Son développement est donc d'une importance cruciale par le recours à l'adoption de pratique d'agriculture intelligente.

L'agriculture intelligente repose sur le concept qui utilise des technologies modernes afin d'améliorer les rendements vis-à-vis de la culture et les conditions temporelles. Elle permet l'utilisation efficace des ressources, notamment en ce qui concerne le choix du type d'irrigation, l'application des engrais, l'analyse des pathologies végétales...[171].

Au cours des dernières décennies, le Maroc s'est progressivement familiarisé avec le concept d'Agriculture Intelligente. Bien que cette approche ne soit plus nouvelle dans le pays, sa mise en œuvre reste difficile pour les agriculteurs traditionnels, qui n'ont pas les compétences suffisantes pour la manipulation de ces nouvelles technologies. Pourtant, elle permet de donner naissance à une nouvelle génération de jeunes agriculteurs qui utilisent une agriculture numérique moderne et optimale. De plus en plus les agriculteurs adoptent des systèmes intelligents pour accroître leur rendement tout en minimisant le gaspillage des ressources. Parmi ces technologies, les systèmes d'irrigation intelligents qui permettent la réduction d'impact environnemental tout en assurant un apport en eau optimal. L'utilisation de drones pour identification des besoins du sol et localisation des zones soumises au stress hydrique, Par ailleurs, L'intégration de capteurs, implantés dans le sol, qui permettent le suivi en temps réel de son état de santé ainsi que des cultures [172].

L'agriculture intelligente constitue un appui essentiel dans la réalisation des objectifs du royaume en matière de développement durable, mobilisant ainsi plusieurs parties prenantes afin d'optimiser le rendement agricole. Dans ce contexte, La fondation Marocaine MAScIR de recherche et développement, qui a pour but de promouvoir et de développer au Maroc des pôles de recherche et de développement technologique répondant aux besoins du marché dans les secteurs de la nanotechnologie, la biotechnologie, la technologie numérique, la microélectronique, les sciences de la vie et de toute autre technologie avancée, contribue activement à l'innovation et au développement technologique agricole aussi [173].

Dans le cadre de son projet « Smart Agriculture Sensor », mené par le Centre de Digitalisation, Microélectronique et Smart Devices, l'intégration des ISFET dans un capteur de sol constitue l'un de ses volets principaux. L'évaluation du sol à l'aide d'un capteur ISFET représente une innovation technologique jamais exploitée en domaine d'agriculture au Maroc. Cette technologie suit un processus structuré comprenant plusieurs étapes, pour garantir des mesures précises contribuant ainsi à une gestion optimisée de la fertilité des sols.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes étapes méthodologiques suivies dans cette thèse, depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse par le capteur ISFET. Il couvre également les méthodes de calibration, l'utilisation des ajouts standards, ainsi que l'évaluation de la sélectivité et des interférences du capteur.

I. Echantillonnage de sol

L'échantillonnage consiste en une prise d'échantillon représentatif du sol en vue d'analyser sa teneur en éléments nutritifs. Pour ce faire, et à l'aide d'une pelle, différents prélèvements de sol ont été effectués dans divers régions marocaines.

1. Régions de prise d'échantillons

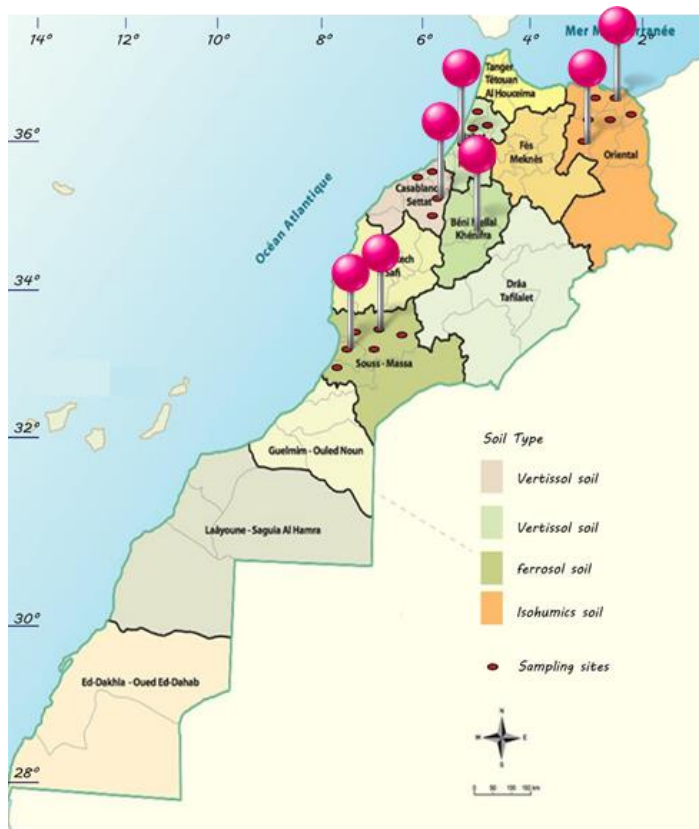


Figure 21: Régions marocaines de prise d'échantillon de sol

Des échantillons de sol de différentes textures ont été prélevés, manuellement, dans différentes régions du pays (Nord, Est, Ouest et Sud du Maroc). Ces échantillons ont été spécialement pris de Oujda Berkane, El-Gharb, Casablanca-Settat et Souss-Massa-daraa et Fès-Meknes. Ces régions sont caractérisées par des sols isohumiques, des vertisols, et des ferrosols. Les champs de ces régions présentent des sols de textures et de couleurs différentes. La collecte d'échantillons était à différentes saisons ce qui permet une variation en échantillons.

2. Nombres d'échantillons

Un total de 120 échantillons de sol a été collecté, en tenant compte de la diversité des types de sols. Ces échantillons ont été soigneusement prélevés selon un protocole standardisé, mentionné précédemment, afin d'assurer leur représentativité. Ils sont classés en fonction de leur origine géographique dans le Tableau 3,

Tableau 3: Nombre d'échantillon de sol classé par région

Région	Nombre d'échantillon
Oujda-Berkane	20
Gharb	20
Rabat-Salé	15
Casa-Settat	23
Sous-massa-daraa	17
Fes-Meknes	25

3. Protocole d'échantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé selon une des deux approches : la méthode composite (Chapitre I, §II.2.1) ou la méthode en zigzag (Chapitre I, §II.2.2) en fonction du type de la parcelle. Les deux méthodes sont basées sur un prélèvement aléatoire mais qui permettent d'obtenir des échantillons représentatifs qui couvrent l'ensemble de la parcelle. Après collecte des échantillons, ceux-ci ont été stockés dans des sacs en plastique à 25 °C pendant leur transport vers le laboratoire. Chaque échantillon a été broyé, tamisé (tamis de maille de 2 mm), séché à l'air libre, et divisé en deux parties, l'une pour l'analyse chimique en laboratoire par Analyseur de flux segmenté de type Skalar San ++ et l'autre pour l'analyse par ISFET [174]. Les deux analyses ont été effectuées en même temps et après chaque période d'échantillonnage.

II. Méthode conventionnelle: Skalar San ++

Le Skalar San ++ est un analyseur de flux continu segmenté qui permet la mesure simultanée de plusieurs paramètres. Il est basé sur une unité de design moderne et amélioré avec la capacité d'analyse jusqu'à cinq paramètres [175].

Le Skalar San ++ permet la mesure de nitrate, phosphore disponible et potassium. Il repose sur des réactions colorimétriques utilisant un photomètre à flux continu pour la mesure des concentrations de Nitrates et phosphore disponible. Pour le potassium on utilise la photométrie à flamme [176].



Figure 22: Skalar San++

III. Extraction de sol

Les échantillons de sol collectés ont été répartis en deux groupes d'analyse : l'analyse par la méthode Skalar et l'analyse par capteur ISFET.

Deux types d'extraction ont été effectués pour les trois macronutriments essentiels (azote, phosphore et potassium). L'extraction standard, qui nécessite l'utilisation d'équipements de laboratoire sophistiqués [177]. Et l'extraction simplifiée, conçue pour une analyse plus rapide et accessible sur le terrain. Ces différentes approches permettent de comparer l'efficacité du capteur ISFET par rapport aux méthodes conventionnelles d'analyse des sols.

1. Extraction standard

Les échantillons de sol prélevés se présentent selon divers types, Cette hétérogénéité a stimulé le choix d'une méthode d'extraction qui correspond à tout type de sol, extraction standard à l'Eau sans nécessité d'ajout de réactifs. Une extraction simple, accessible et sécurisé sans exigences de connaissance de technicité préalable, avec assurance de représentativité des caractéristiques de sol [130].

Le prétraitement des extraits de sol est celui exprimé dans la norme ISO 11464:2006(fr) [178], et l'extraction standard utilisée est celle déterminée dans la littérature [74].

1.1. Extraction standard d'Azote et Potassium

L'extraction standard employée pour l'azote et le potassium suit un ratio sol : eau de 1:5. Elle consiste à mélanger 40 g de sol avec 200 mL d'eau distillée dans un bocal en plastique de 250

mL, suivi d'une agitation pendant 1 h 30 à l'aide d'un agitateur laboratoire orbital (shaker) à une vitesse de 200 rpm. Le mélange est ensuite laissé en décantation toute une nuit avant d'être filtré le lendemain à l'aide d'un filtre Whatman n°42. La solution finale obtenue après filtration est de 50 mL.

1.2. Extraction standard de phosphore

L'extraction du phosphore est réalisée à l'aide d'une solution de HCl 0,5 M, permettant d'obtenir un pH compris entre 4 et 4,5, favorisant ainsi la présence des ions H_2PO_4^- .

L'extraction suit un ratio sol : solution de 1 :10. À cet effet, 10 g de sol sont pesés et mélangés avec 100 mL de HCl 0,5 M. Le mélange est ensuite placé dans des flacons et soumis à une agitation pendant 1 heure à l'aide d'un agitateur orbital (shaker). Après agitation, la solution est laissée en décantation, puis filtrée à l'aide d'un filtre Whatman n°42 afin d'obtenir le filtrat destiné aux analyses.

2. Extraction simplifiée

Il est difficile de réaliser une extraction standard sur le terrain, en particulier chez les agriculteurs, en raison de la nécessité de disposer du matériel de laboratoire spécialisé. C'est pourquoi une méthode d'extraction simplifiée a été développée dans cette thèse, permettant d'obtenir des résultats rapides sans recourir aux équipements sophistiqués.

2.1. Extraction simplifiée d'azote et de potassium

Deux méthodes d'extraction simplifiées pour l'azote et le potassium ont été testées dans cette thèse : l'une issue de la littérature et l'autre développée par l'équipe de recherche dans le cadre de ce travail.

La première méthode d'extraction, issue de la littérature comme décrit par [179], repose sur une extraction à l'eau avec un ratio sol/solution de 1:5. Elle consiste à mélanger 8 g de sol avec 40 mL d'eau distillée, en agitant manuellement pendant une minute, à quatre reprises, avec un intervalle de 30 minutes entre chaque agitation. Après la dernière agitation, le mélange est laissé en décantation avant d'être analysé.

La seconde a été réalisée selon plusieurs ratios pour en choisir le meilleur. Elle a été testée par un ratio sol/solution de 1 :5 ; 1 :2,5 et 1 :1 avec une méthode d'agitation différente. Lors de cette extraction, le mélange est agité à la main pendant 5 à 10 minutes en continu, puis laissé à décanter pendant au moins 10 minutes, ensuite filtré à l'aide d'un filtre Whatman n°42 et enfin analysé.



Figure 23: Extraction simplifiée

2.2. Extraction simplifiée de phosphore

Les capteurs ISFETs sélectives des ions phosphates utilisées dans cette étude cible la forme H_2PO_4^- . La forme du phosphate soluble de pH entre 3 et 5. Toutefois, les sols marocains sont généralement neutres ou légèrement basiques. Étant de nature tampon, pour les analyser par les capteurs ISFET- H_2PO_4^- , leur pH doit être abaissé à 4,5 par l'ajout d'un acide fort, tout en veillant à prendre les précautions nécessaires pour l'utilitaire d'où le choix de la solution HCl 0,05M qui est d'un pH d'environ 2 mais qui reste toléré pour un contact court sans causer des irritations de la peau.

Ainsi, tout en portant des gants, dans une solution de 0,05M de HCl de pH d'environ 2. On ajoute la quantité de sol selon un ratio de 1 :5, on agite, manuellement, le mélange environ 5 à 10 min, on laisse décanter. Après une dizaine de minutes, on filtre le surnageant l'aide d'un filtre Whatman n°42 et enfin on analyse par ISFET.

IV. Capteur ISFET de cette étude

Les capteurs ISFET utilisés dans cette étude sont acquis de chez Microsens SA, une société suisse spécialisée dans la fabrication de capteurs et de systèmes semi-conducteurs miniatures [180]. Les capteurs ISFET conçus sont de type potentiométrique, munis d'une électrode de

référence en Ag/AgCl miniaturisée. Dotés d'une membrane sélective aux ions Nitrates (NO_3^-), des ions dihydrogénophosphates (H_2PO_4^-), et des ions de potassium K^+ .

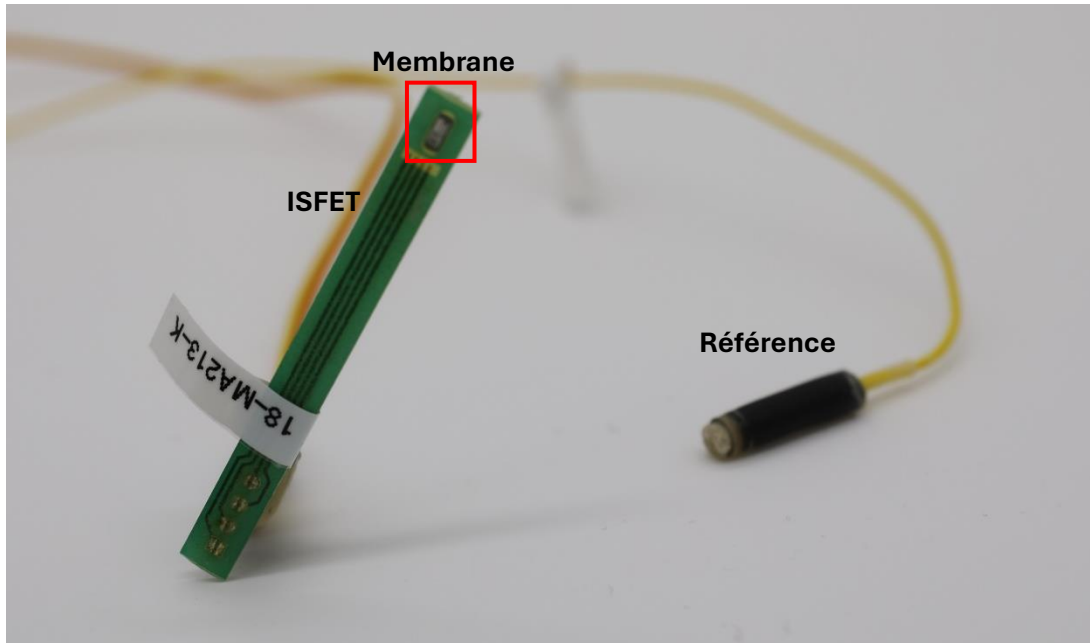


Figure 24: Capteur ISFET et Référence

1. Membranes des ISFETs

Ces capteurs ISFETs sont dotés de membranes sélectives, à base de membrane polymérique en PVC, sensibles aux ions Nitrates (NO_3^-), Dihydrogénophosphates (H_2PO_4^-), et aux ions potassium (K^+) respectivement par des ionophores **TDDANO3**, **Uranyl Salophène**, **Valinomycine**, combinés à un plastifiant Di(2-Ethylhexyl) Sebacate (DOS) et à un additif ionique Tetrakis(4-chlorophenyl) borate [79]. Le tout est dissout dans le cyclohexanone comme solvant.

La membrane est déposée sur l'ISFET, selon la méthode drop casting ou dip coating.

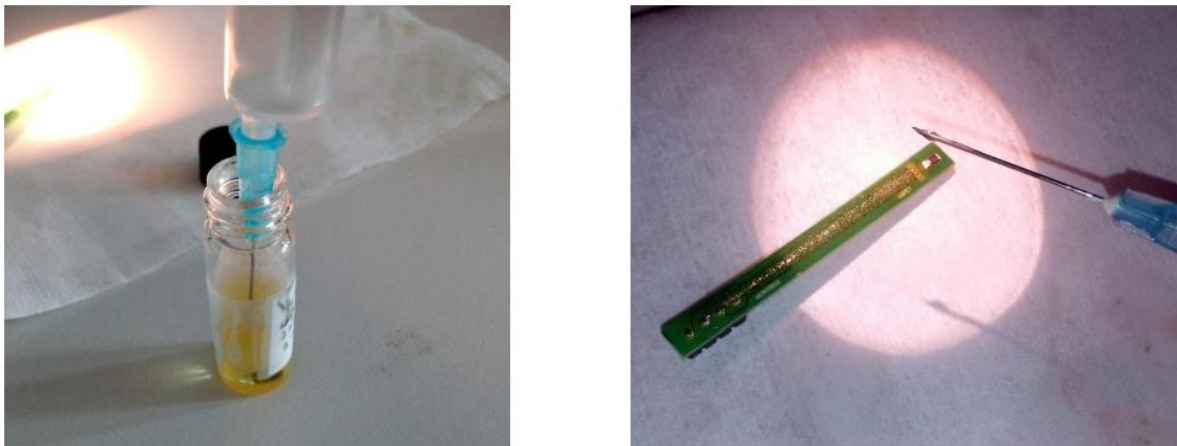


Figure 25: Drop casting (revêtement par goutte)



Figure 26: Dip coating (revêtement par immersion)

2. Principe de fonctionnement des ISFET Microsens

Le capteur ISFET est alimenté par une tension drain (VDS) et d'un courant drain (ID) fixés à 0,5 V et 0,1 μ A, respectivement. Le capteur a été fourni avec un amplificateur de type usb, piloté par un logiciel donnant les résultats sous forme de graphique chrono-potentiométriques tel démontré dans la figure 27.

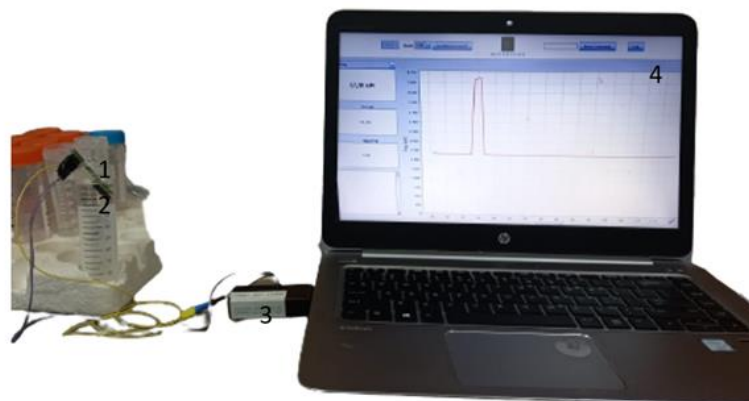


Figure 27: Capteur ISFET avec amplificateur USB et graphique chrono-potentiométrique

1: ISFET, 2: électrode de référence, 3: amplificateur USB, 4: interface Graphique

Après, l'équipe du laboratoire Digitalization & Smart Microelectronic Devices, dans le centre de recherche MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and

Research), a élaboré un système IOT, géré par une application mobile, pour monitorer le système et afficher les résultats.



Figure 28: Capteur ISFET -IOT contrôle

Cette solution innovante conçue autour du capteur ISFET (Ion-Sensitive Field-Effect Transistor) est basée sur l'IOT combiné aux mesures électrochimiques et comprend :

- Une partie power pour alimenter le système
- Une partie traitement qui traite l'algorithme de calcul généré par les équations de Nernst.
- Enfin la partie commande, basée sur un microcontrôleur qui communique avec les différentes parties et aussi avec le milieu extérieur. Cette partie traite toutes les données et les envoie par des technologies de communication sans fil avancées, tels que le Wi-Fi et le Bluetooth à énergie faible (BLE), sur un cloud où elles seront stockées pour être analysées ultérieurement.
- L'application mobile permet la commande du système et la visualisation des résultats, voir Chapitre III. §IV,6.
- Les équations de calcul transforment le graphique généré par le système ISFET en concentration de l'ion ciblé

Ce choix de composants permet de créer un système intelligent, hautement flexible et optimisé pour répondre aux besoins spécifiques de l'Internet des objets (IoT) dans le secteur agricole.

Ce capteur ISFET est utilisé pour mesurer avec précision les nutriments du sol, essentiels à la gestion de l'agriculture. Garantissant une communication rapide et fiable tel expliqué dans l'architecture du système dans la figure 29.

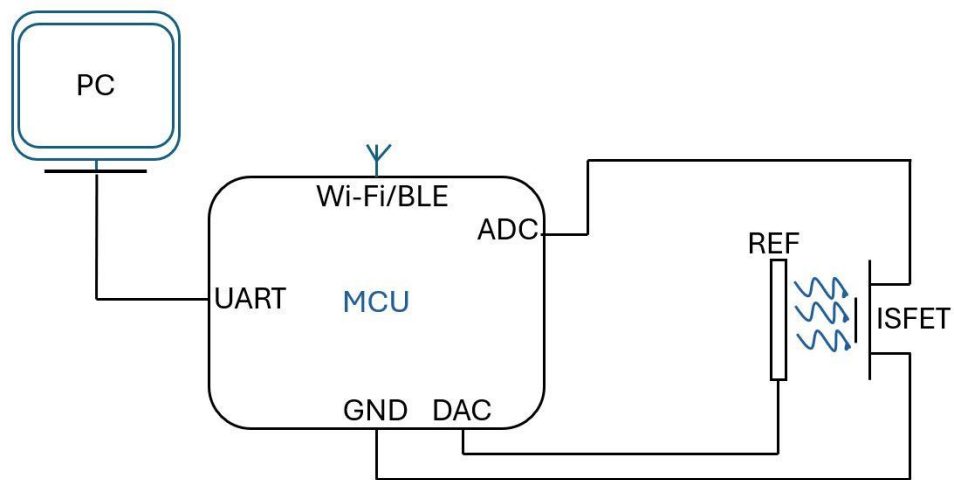


Figure 29: Architecture du nouveau système IOT intégrée

3. Caractérisation des ISFETs

L'intervalle de détection ainsi que la précision et la sensibilité de chacun de ces capteurs ISFET sont exprimés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4: Caractéristiques des capteurs NPK-ISFET

Ion	Intervalle de détection (M)	Précision	Sensibilité	Limite de détection
NO_3^-	$5 \times 10^{-4} \text{M} - 10^{-1} \text{M}$	3mV	-47 mV /Dec	10^{-3}M
K^+	$5 \times 10^{-4} \text{M} - 10^{-1} \text{M}$	3mV	50 mV /Dec	10^{-3}M
H_2PO_4^-	$10^{-3} \text{M} - 10^{-1} \text{M}$	3mV	-38 mV /Dec	10^{-3}M

4. Etalonnage de l'ISFET

L'étalonnage est une étape essentielle qui doit être réalisée avant d'utiliser chaque capteur. Dans le cas des ISFETs, le conditionnement et la calibration sont essentiels pour garantir des valeurs de base précises et des performances optimales.

3.1. Conditionnement de l'ISFET

Selon le chapitre II, §II.2.1, le conditionnement est essentiel pour le capteur afin de permettre l'existence d'un échange ionique avec la solution, d'où avoir une bonne réponse Nernstienne.

Le conditionnement se fait avant la première utilisation du capteur ISFET, ou après une période de sécheresse. Il permet de corriger la valeur de base et garantir la fiabilité et la précision de la mesure. Les capteurs ISFETs sont conditionnés dans des solutions tampons de 10 mM de NaNO_3 , 10 mM de KCl et 20 mM de NaCl respectivement pour les ISFET sélective d'ion Nitrate (NO_3^-), Potassium (K^+), et dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) pendant une période de 2 à 5 heures, tandis que l'électrode de référence est immergée dans une solution saturée en KCl de presque 4,2 M pour une durée de 12 à 48 heures.

3.2. Calibration de l'ISFET

Le processus de calibrage permet une détection précise des ions et une compensation de tout écart dans les valeurs de base de l'ISFET. La calibration de l'ISFET se fait selon cinq solutions étalons de concentrations connues, couvrant tout son intervalle de détection vis-à-vis de chaque ion (Chapitre III, § III.1). Chaque solution étalon contient un électrolyte support qui sert à ajuster sa force ionique.

La calibration de l'ISFET du potassium est effectuée en immergeant le capteur dans une gamme de cinq étalons de KCl , de 10^{-3} M, 5×10^{-3} M, 10^{-2} M, 5×10^{-2} M et 10^{-1} M, couvrant toute la plage de détection de l'ISFET (5×10^{-4} M à 10^{-1} M). Une solution de fond est ajoutée sur chaque étalon pour assurer l'équilibre de la force ionique des solutions. De même, pour le capteur de nitrate, il est calibré en l'introduisant dans les mêmes concentrations que celles du K-ISFET mais avec la solution de nitrate de sodium (NaNO_3) ou de nitrate de potassium (KNO_3), toujours en ajoutant la solution de fond correspondante. Et pour le capteur des ions phosphates, le système est calibré de la même façon, en mettant le capteur dans les mêmes concentrations que les

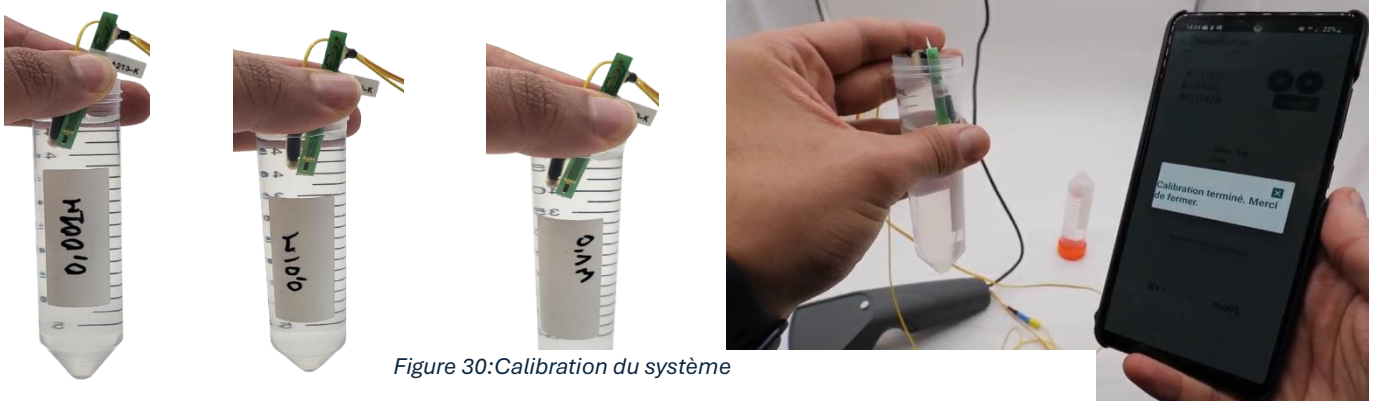


Figure 30: Calibration du système

étalons de l'ISFET de potassium et de nitrate, constituées de solution de KH_2PO_4 , tout en réglant le pH à 4,2 par une solution de 0,05 M HCl.

5. Electrolyte support

L'électrolyte support est une solution qui joue un rôle important dans les applications potentiométrique, même si le courant y est pratiquement nul ou constant. En effet, toutes les électrodes indicatrices potentiométriques réagissent à l'activité d'un analyte et non simplement à sa concentration.

L'activité d'un ion dépend de la force ionique de la solution, qui est une mesure de la concentration de charge et s'exprime par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Où C_i est la concentration molaire d'un ion de charge z_i , la somme étant effectuée sur tous les ions présents.

La différence entre l'activité de l'ion et sa concentration peut engendrer des erreurs. Il est donc essentiel de contrôler la force ionique. Cela se fait généralement par l'ajout d'une solution d'électrolyte à forte concentration, appelée ajusteur de force ionique (ISA), afin de maintenir une force ionique constante dans tous les échantillons et solutions d'étalonnage.

L'électrolyte support ou la solution ISA, qui est appelée aussi solution de fond, est une solution tampon ajoutée à la solution de base d'un pourcentage de 2%, pour ajuster la force ionique, afin de minimiser les interactions entre les ions en solution et d'assurer une linéarité, entre l'activité ionique et la concentration, pour effectuer des mesures précises à l'aide d'électrodes électrochimiques sélectives d'ions tels que les ISFETs et ISE.

Cette étude a évalué différentes solutions d'ajustement de la force ionique (ISA) afin d'identifier la solution la plus appropriée pour l'analyse spécifique de chaque élément. Cette optimisation vise à garantir une stabilité électrochimique optimale, minimiser les interférences ioniques et améliorer la précision des mesures effectuées avec le capteur ISFET.

6. Test de sélectivité et interférence

La sélectivité est le terme recommandé pour exprimer la capacité de l'ISFET à déterminer la concentration d'un élément en présence d'interférences d'autres composants. L'interférence désigne l'effet brouillage qui modifie la réponse du capteur, altérant ainsi la précision de la mesure. Ceci par la présence des ions de même groupement chimique ou de même valence, qui peuvent interagir avec la membrane sélective et fausser l'estimation de concentration de l'ion cible.

Tableau 5: Ions Interférents

Ion cible	Ions Interférents
K^+	Na^+ , NH_4^+ , Li^+
NO_3^-	Cl^- ; Br^- , SCN^- , HCO_3^-
$H_2PO_4^-$	Cl^- ; Br^- , SCN^- , HCO_3^-

Un test de sélectivité et d'interférence ionique sera réalisé dans cette étude en introduisant divers ions interférents dans une solution contenant l'ion cible. L'évaluation de la réponse du capteur a permis de vérifier l'impact de ces interférences sur la mesure, en analysant les résultats obtenus avec ceux attendus.

7. Affichage de résultats sur application mobile

Après l'acquisition de l'ISFET, Les résultats étaient affichés selon un graphique chrono-potentiométrique tel présenté dans la figure 31, qui permettait de calibrer le système et donner les résultats selon les valeurs de potentiel V_{sg} (mV) qui sont convertis manuellement en concentration selon la relation de Nernst (ChapitreII, §V.2) après avoir dessiner la courbe d'étalonnage.

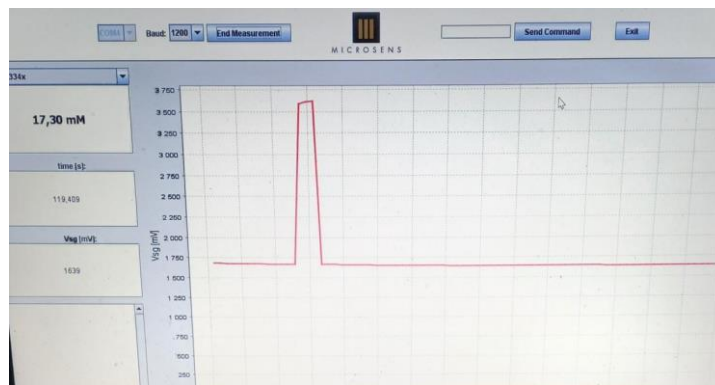


Figure 31: Graphique chrono-potentiométrique pour afficher les résultats ISFET

Après le développement du système IOT, le capteur se connecte au téléphone via Bluetooth. Depuis l'application mobile, la calibration et la mesure sont commandées. La mesure de la pente de la courbe d'étalonnage se fait automatiquement, d'où le calcul de la concentration tout en affichant tel illustré sur les figures ci-dessous.

- **Calibration du système**

Ainsi, pour faire la calibration, il faut faire un clic sur l'icône calibration sur le smart phone et renseigner les Logarithmes des concentrations de calibrations, le système est calibré en quelques minutes.

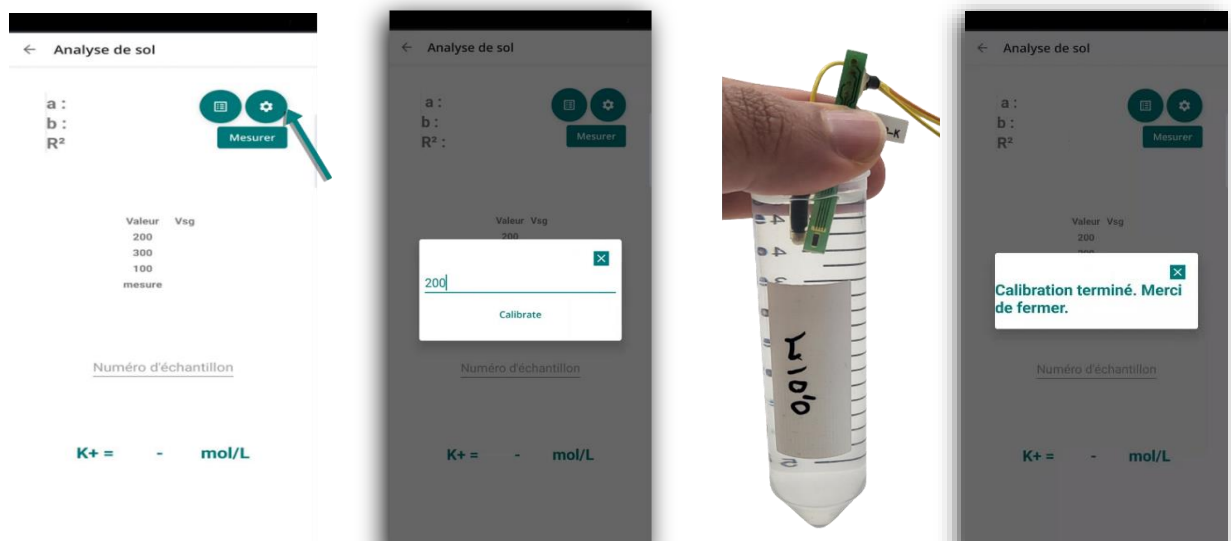


Figure 32: Calibration du système sur l'application mobile

- **Mesure**

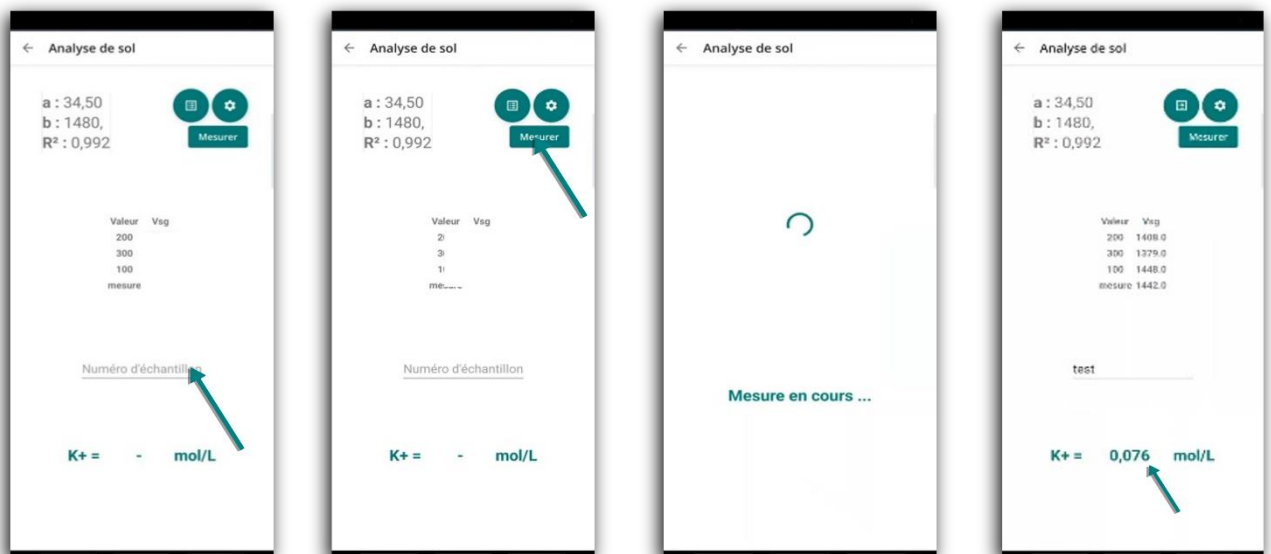


Figure 33: Affichage des résultats de la mesure sur l'application mobile

Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les différentes étapes suivies dans cette thèse et élaborée au centre de Digitalisation et smart devices à MAScIR. Depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse par la méthode ISFET comparée à la méthode conventionnelle par le Skalar San ++. Il a abordé les méthodes d'extractions employées que ce soient standards ou simplifiées. Les méthodes d'étalonnage employées en fonction des ajusteurs de force ioniques ajoutés. De plus, il a mis en avant les procédures modernes ajoutées au capteur de gestion et d'affichage des résultats du capteur.

L'intégration du capteur ISFET pour l'analyse de sol est une approche innovante inédite dans le domaine d'agriculture au Maroc, qui permet l'évaluation des macronutriments du sol, offrant ainsi une alternative plus efficace et accessible aux méthodes d'analyse classiques en laboratoire.

Chapitre IV.

Application des ISFET dans l'analyse de sol

Chapitre IV. Application des ISFET dans l'analyse de sol

Introduction

L'optimisation de la fertilité des sols repose sur des analyses rapides et en temps réel, permettant d'obtenir les données nécessaires à une fertilisation précise et adaptée aux besoins des cultures. L'agriculture intelligente s'inscrit dans cette dynamique, en intégrant des technologies avancées pour une gestion optimisée des éléments clés, tels que le pH, les macros ainsi que les micronutriments [181]. Toutefois, les méthodes analytiques conventionnelles utilisées en laboratoire pour analyse de sols sont consommables en temps, en argent, et nécessitent une expertise technique ainsi qu'ils utilisent parfois des agents chimiques potentiellement nocifs pour l'environnement. Aussi, seul un nombre restreint d'échantillons de sol qui peut être traité [182]. Face à ces contraintes, l'utilisation de méthodes d'analyses innovantes et en temps réel, telles que la technologie ISFET (Ion-Sensitive Field Effect Transistor), offre une alternative prometteuse. Cette approche permet d'effectuer des analyses en temps réel et aide à prendre des décisions rapides, visant à améliorer les rendements agricoles, à optimiser l'utilisation des engrais et à limiter leur impact environnemental.

La méthode optimale pour assurer le bon fonctionnement de ces ISFETs, sur les macronutriments disponibles dans les sols marocains, fait l'objectif principale de ce chapitre.

Avant d'entamer les applications sur les différents échantillons de sols prélevés de différentes régions du Maroc (Chapitre III, §1,2), il est à trouver la meilleure méthode pour étalonner le système puis tester les propriétés du capteur ISFET conçu par Microsens. Ensuite l'appliquer sur les différents extraits de sol élaborés, dans cette étude, et les comparer avec les méthodes standards. Ce seront les points clés discutés dans ce chapitre.

I. Diagramme d'étalonnage

Conformément aux recommandations des normes internationales (Allison et al., 2006), cinq solutions étalons ont été préparées pour étalonner le système ISFET. Une solution ISA est ajoutée sur les étalons afin de stabiliser la force ionique.

1. Ajustage de force ionique

D'après la littérature, la solution NaCl est considérée la meilleure solution de fond utilisée, ajoutée en petites quantités de concentration fixe pour uniformiser la force ionique des solutions de potassium et nitrate et améliorer la réponse du capteur.

Afin de stabiliser la force ionique, différentes concentrations de chlorure de sodium NaCl (0,1 M, 1 M et 5 M) ont été testées sur des étalons de potassium (K^+) et Nitrates (NO_3^-) en tant qu'ISA, afin de choisir le stabilisateur de force ionique le mieux adapté au capteur ISFET de cette étude.

1.1. Ajustage de force ionique de NO_3 -ISFET

- **Utilisation de différentes concentrations de NaCl comme ISA**

Cinq solutions d'étalonnage, de 50 ml chacune, ont été préparées à partir d'une solution mère de $NaNO_3$, avec des concentrations définies de 10^{-3} M, 5×10^{-3} M, 10^{-2} M, 5×10^{-2} M et 10^{-1} M.

Un volume de 1 ml de NaCl, préparé à différentes concentrations (0,1 M, 1 M et 5 M), a été ajouté selon trois protocoles de test.

Tableau 6: Test de concentrations NaCl comme solution de fonds pour le capteur NO_3 -ISFET

Milieu	Sensibilité (mV/dec)	R ² (%)
NaNO₃+ 0M Chlorure de Sodium	26,36	38,72
NaNO₃+ 0.1 M Chlorure de Sodium (NaCl)	43,13	97,82
NaNO₃+ 1 M Chlorure de Sodium (NaCl)	45,67	98,75
NaNO₃+ 5 M Chlorure de Sodium (NaCl)	46,21	99,55

Le tableau 6 a démontré une meilleure sensibilité en ISA élevé qui atteint 46,21 mV /Dec, ce qui éclaire sa capacité à maintenir une stabilité en force ionique. Contrairement aux étalons sans ISA. Le coefficient de détermination R² de 99%, aussi, démontre la bonne prédiction du capteur en absence des variations ioniques.

- **Utilisation d'autres sels comme ISA**

D'autres sels, comme 1M de Chlorure de potassium, 3M de sulfate de sodium, comparés au 5M chlorure de sodium, sont ajoutés sur les mêmes concentrations de la solution mère NaNO_3 . Bien que les autres sels démontrent un bon coefficient de détermination, NaCl reste le plus adapté pour les ISFETs Microsens.

Tableau 7: Test de solutions de fonds pour le capteur ISFET de Nitrate

Milieu	Sensibilité (mV/dec)	R ²
NaNO_3+ 5M Chlorure de Sodium (NaCl)	45	99,99%
NaNO_3+ 1M Chlorure de Sodium (NaCl)	44,6	99,5%
NaNO_3+ 1M Chlorures de Potassium (KCl)	31,5	99,8%
NaNO_3+ 3M Sulfate de Sodium (Na_2SO_4)	38	85%

- **Utilisation du même ISA avec différentes solutions de base**

Afin de confirmer que NaCl est le meilleur sel utilisé comme solution de fond pour l'étalonnage de l'ISFET, la solution de base de NaNO_3 a été remplacée par du nitrate de potassium (KNO_3) et testée avec les mêmes solutions ISA, comme indiqué dans le tableau 8. Les résultats obtenus montrent que le NaCl reste la meilleure solution ISA pour la détection des ions nitrate.

Tableau 8: Même solution ISA avec différente solution de base

Milieu	Sensibilité (mV/dec)	R ²
Nitrate de Sodium (NaNO_3) + 1M Chlorure de Sodium (NaCl)	48,5	99,9%
Nitrate de Sodium (NaNO_3) + 1M Chlorures de Potassium (KCl)	49	99,4%
Nitrate de Potassium (KNO_3) + 1M Chlorure de Sodium (NaCl)	47	99,8%
Nitrate de Potassium (KNO_3) +1M Chlorures de Potassium (KCl)	48	99%

1.2. Ajustage de force ionique du K-ISFET

Sur une base de différentes concentrations, 10^{-3} M, 5×10^{-3} M, 10^{-2} M, 5×10^{-2} M et 10^{-1} M de 50 ml de Chlorure de potassium KCl, trois tests de différentes concentrations de solution de fond

NaCl (0,1 M, 1 M et 5 M) ont été ajoutées d'une quantité de 1ml, afin de tester la meilleure concentration ISA pour le capteur ISFET de potassium.

Tableau 9: Choix de la solution ISA pour le capteur K-ISFET

Milieu	Sensibilité (mV/Dec)	R ² (%)
KCl+ 0M Chlorure de Sodium	19	94.4
KCl+ 0.1 M Chlorure de Sodium (NaCl)	46	95.1
KCl+ 1 M Chlorure de Sodium (NaCl)	38.5	97.8
KCl+ 3 M Chlorure de Sodium (NaCl)	50	99,9
KCl+ 5 M Chlorure de Sodium (NaCl)	47,95	99,9

Le tableau 9 montre les sensibilités (mV/décades) et les coefficients de détermination (R²) des diagrammes d'étalonnage pour différentes concentrations d'ISA du capteur de potassium.

D'après les résultats du Tableau 8, bien que la solution sans ISA démontre une bonne linéarité mais elle ne présente pas une bonne sensibilité aux ions. L'ajout d'ISA a démontré son importance même avec des concentrations minimales vis-à-vis de la linéarité et la sensibilité. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant les concentrations d'ISA de 5M NaCl et 3M NaCl. Ces concentrations ont maintenu la force ionique élevée et stable, ce qui a permis l'obtention d'une meilleure sensibilité du capteur auprès des ions potassium. Elles ont aussi pu minimiser les interactions électrostatiques entre les ions, comme démontrées dans l'excellent coefficient de détermination de 99,99%.

- **Comparaison avec un autre sel comme ISA**

Tableau 10: Comparaison entre NaCl et NaNO₃ en tant qu'ISA

Milieu	Sensibilité (mV/dec)	R ²
Chlorures de Potassium (KCl) + 5M Chlorure de Sodium (NaCl)	47,95	99,9%
Chlorures de Potassium (KCl)+ 5M Nitrate de Sodium (NaNO₃)	42	98,4%

En comparant les mêmes concentrations 5M mais en solutions ISA différentes, les résultats démontrent une bonne sensibilité et linéarité auprès des deux résultats. Mais la meilleure sensibilité est enregistrée avec un très bon coefficient de détermination en présence de chlorure de sodium comme démontrées sur le tableau 10.

- **Utilisation du même ISA avec différentes solutions de base**

Tableau 11: Même ISA avec différentes solutions de base

Milieu	Sensibilité (mV/dec)	R ²
Chlorures de Potassium (KCl) + 5M Chlorure de Sodium (NaCl)	50,5	99,98%
Nitrate de Potassium (KNO₃) + 5M Chlorure de Sodium (NaCl)	48,37	99,26%
Chlorures de Potassium (KCl)+ 5M Nitrate de Sodium (NaNO₃)	42	98,4%
Nitrate de Potassium (KNO₃) + 5M Nitrate de Sodium (NaNO₃)	46,7	96,72%

Pour confirmer que la fonctionnalité de la solution ISA ne dépend pas de la solution de base, deux tests ont été élaborés sur la même solution et concentration ISA mais sur différentes solutions de base, les résultats sur le tableau 11, démontre une bonne sensibilité du capteur K-ISFET aux ions potassium en utilisant le chlorure de sodium comme solution ISA.

Ces résultats parallèles soulignent l'impact du choix de la solution ISA sur les performances de détection du nitrate et potassium par le capteur ISFET. Cela indique que la sélection de la solution ISA doit être soigneusement étudiée pour obtenir une sensibilité et une précision optimales dans l'analyse du potassium à l'aide de la technique ISFET.

2. Courbe d'étalonnage

Les graphiques dans les figures 34, 35, 36 représentent les variations du potentiel mesuré en fonction de la concentration des ions K⁺, NO₃⁻, H₂PO₄⁻ respectivement. Ces courbes représentent les droites d'étalonnage.

2.1. Courbe d'étalonnage de Nitrate et potassium

En utilisant 5M NaCl comme solution ISA, les figures 34, 35 présentent la courbe d'étalonnage pour la réponse de l'ISFET des ions Potassium et nitrate respectivement. Les résultats montrent un coefficient de détermination (R²) supérieur à 99% pour les deux éléments, ce qui indique une excellente linéarité et par conséquent une bonne fiabilité dans la prédiction des concentrations. Aussi, une sensibilité de 48mV /Dec et 41mV /Dec pour les ions potassium, et nitrates respectivement. La même linéarité a été obtenue par N. Bhagat et al [162]. Une étude

menée avec le même type d'ISFET, mais leur sensibilité était d'environ 25,5 mV/décade et 32mV /Dec.

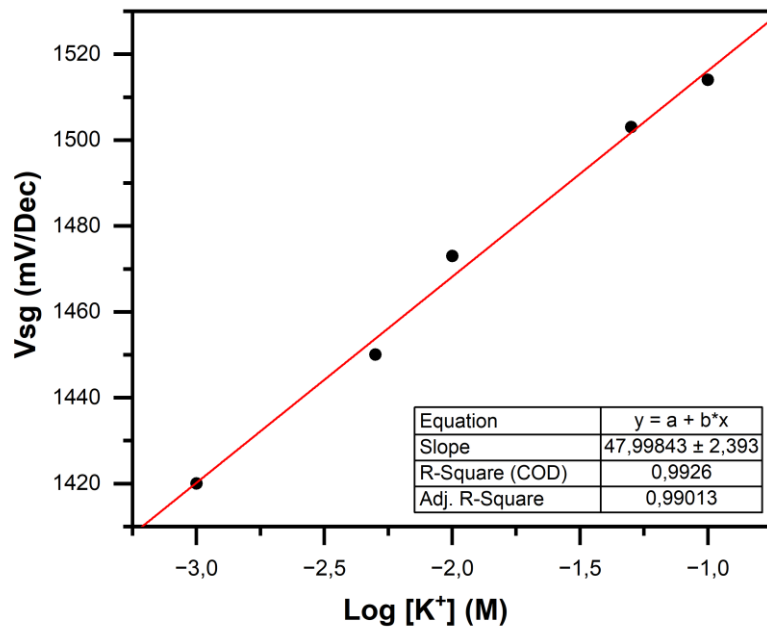


Figure 34: Courbe d'étalonnage de potassium

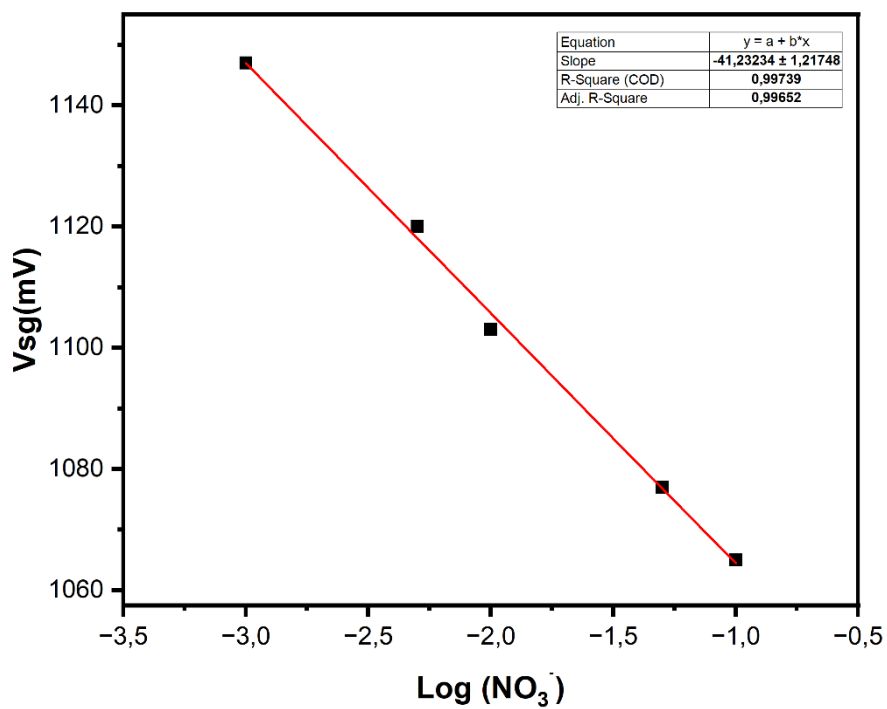


Figure 35: Courbe d'étalonnage du Nitrate

2.2. Courbe d'étalonnage d'ions phosphates

La courbe d'étalonnage pour la réponse des ISFETs aux ions phosphates H_2PO_4^- est illustrée dans la Figure 36, démontrant une valeur de coefficient de détermination (R^2) de 99%, ainsi qu'une sensibilité indicative de -39 mV /Dec. Selon la littérature, l'utilisation d'autres préparations peut générer des sensibilités plus élevées aux environ de 50mV /Dec .

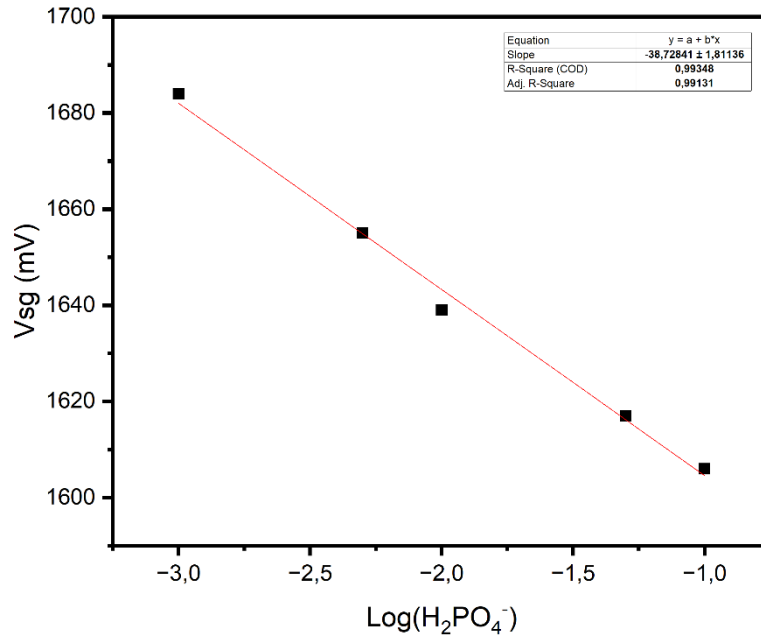


Figure 36: Courbe d'étalonnage des ions phosphates

3. Impact d'étalonnage sur la mesure

L'estimation des concentrations des ions par ISFET est directement liée à la courbe d'étalonnage par la relation de Nernst tel expliqué dans (le chapitre II ; § V.2). Un test d'impact de courbe d'étalonnage sur les ions nitrates est élaboré.

Le test est élaboré par la mesure des ions nitrates de dix extraits sols après un étalonnage correct et un autre erroné. Les mesures faites, après un étalonnage erroné sont incompatibles avec les concentrations obtenues par la méthode conventionnelle de flux segmenté, dont le coefficient de corrélation est de 2%. Contrairement au bon étalonnage le coefficient de corrélation obtenu est plus que 80%.

Comme le montre la figure 37, Pour une courbe d'étalonnage inexacte, le R^2 est de 25% et la sensibilité de 23 mV /Dec, d'où la prédiction de l'ion nitrate est incorrecte. La précision obtenue est très faible avec $R^2=1\%$. En revanche, la bonne calibration, tel illustré sur la courbe 38, montre une courbe linéaire avec un coefficient de calibration $R^2= 99.7\%$ et une bonne sensibilité de 41mV /Dec. La quantification du nitrate est précise dans les sols, avec un R^2 de 85%.

D'après ces résultats, On conclut qu'il est obligatoire d'assurer une courbe d'étalonnage de bonne qualité pour obtenir une prédiction précise du nitrate dans le sol.

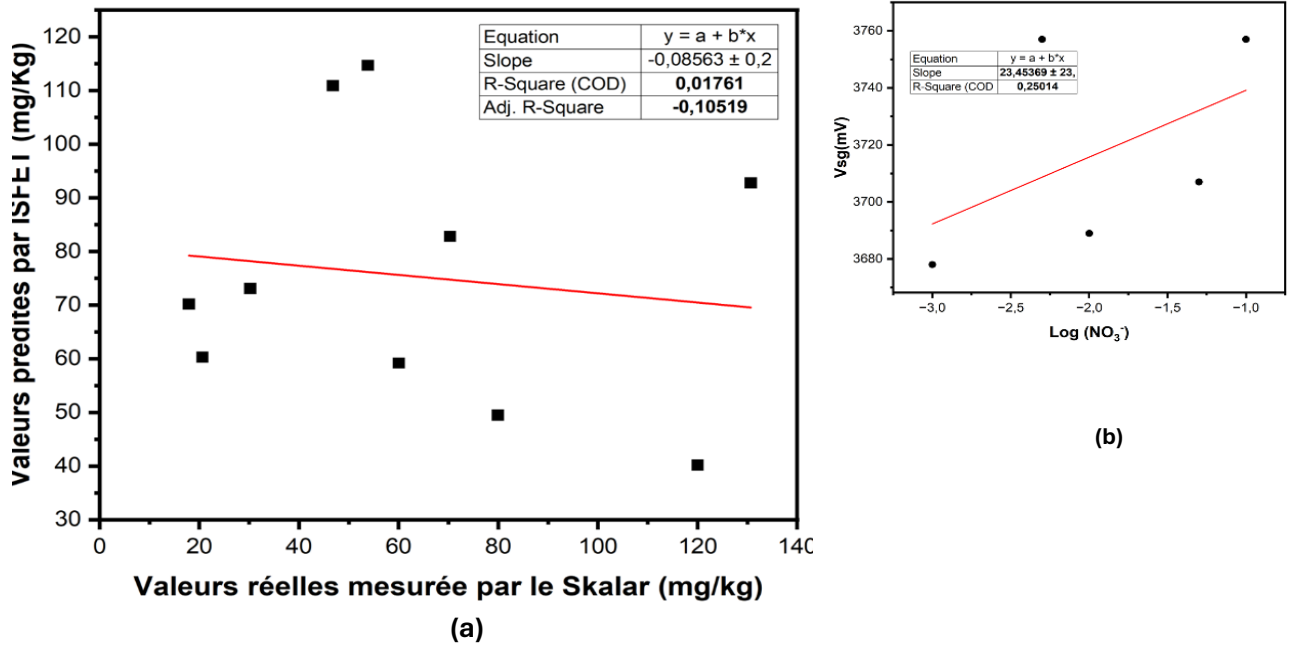


Figure 37: Estimation du Nitrate par ISFET vs SKALAR (Continuous Flow Auto-Analyzer) dans les sols marocains (a) via une calibration incorrecte (b) de R^2 de 25% et une sensibilité de 23.5 mV /dec.

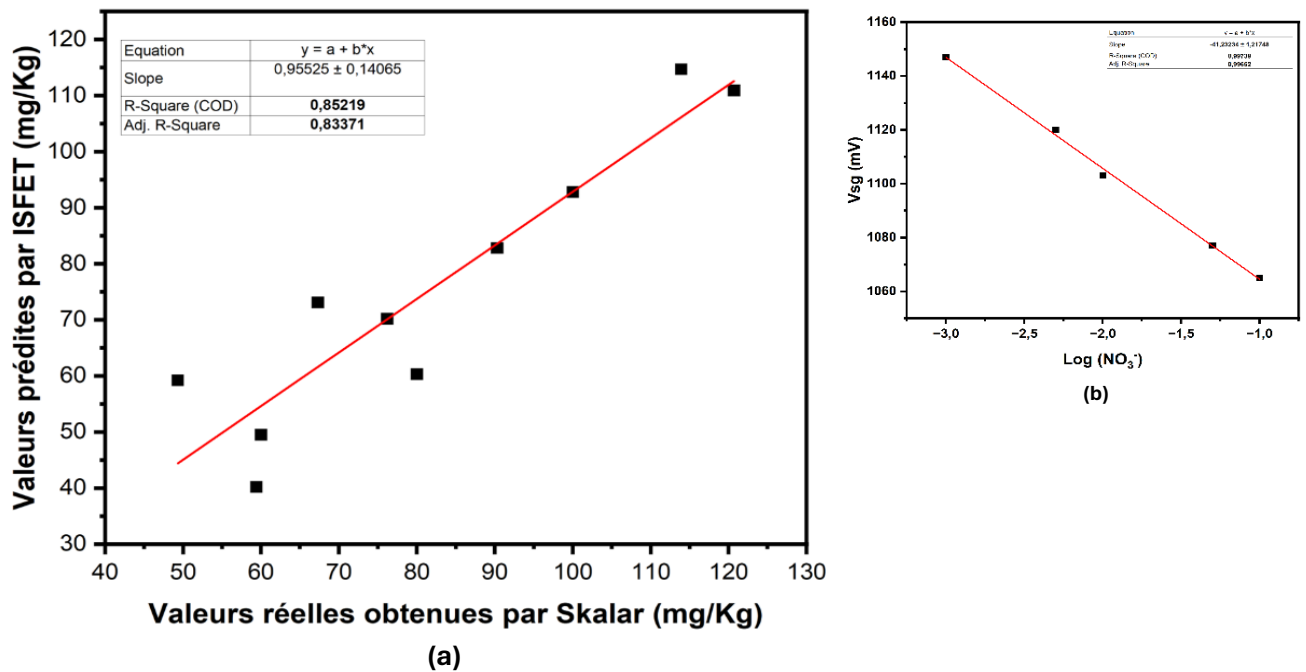


Figure 38: Estimation du Nitrate par ISFET vs SKALAR (Continuous Flow Auto-Analyzer) dans les sols marocains (a) via une calibration (b) de 99.7% du coefficient de détermination et une sensibilité de 41 mV /dec.

II. Evaluation des propriétés du capteur ISFET

Les capteurs ISFET, de Microsens, sensibles aux ions K^+ , NO_3^- et $H_2PO_4^-$ sont testés et optimisés au laboratoire Digitalization & Smart Microelectronic Devices, du centre de recherche MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research).

Les caractéristiques du capteur sont d'abord évaluées sur des solutions préparées au laboratoire avant que celui-ci ne soit employé sur les extraits de sols.

1. Détermination de la limite de quantification des ISFETs

Comme cité dans le (Chapitre.II, §IV,3), la limite de quantification est la plus petite concentration mesurée par le capteur avec précision et fiabilité.

Sur la base de l'intervalle de détection donné ($5 \times 10^{-4} M$ à $10^{-1} M$) par Microsens, des solutions de l'ion cible de différentes concentrations en mol/L ont été préparées au laboratoire.

Après une calibration réussie du système, la mesure se fait par le K^+ , NO_3^- -ISFET. Les résultats obtenus sont exprimés dans les graphiques présentés dans les figures 39, 40 ci-dessous.

Les résultats démontrent une variation vis-à-vis des concentrations du potassium ou du nitrate en dessous de la valeur $10^{-3} M$. De 5×10^{-4} à $10^{-3} M$, les concentrations sont détectées mais ne sont pas quantifiées avec précision, les valeurs tendent vers la concentration réelle sans l'atteindre exactement.

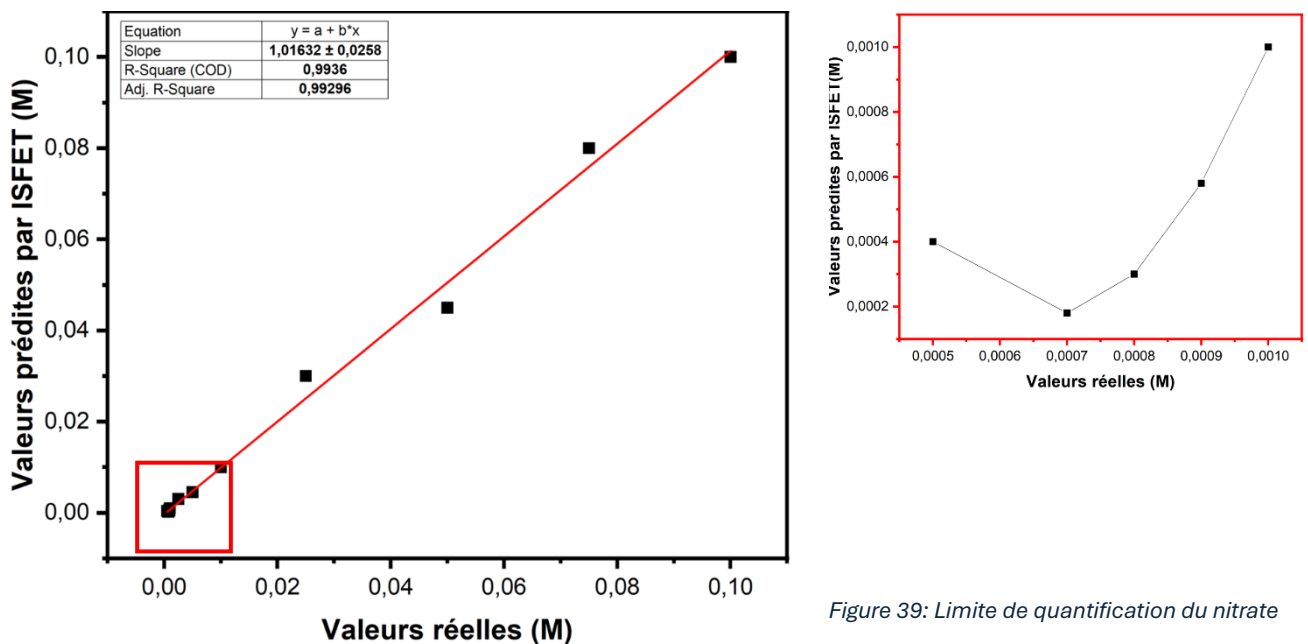


Figure 39: Limite de quantification du nitrate

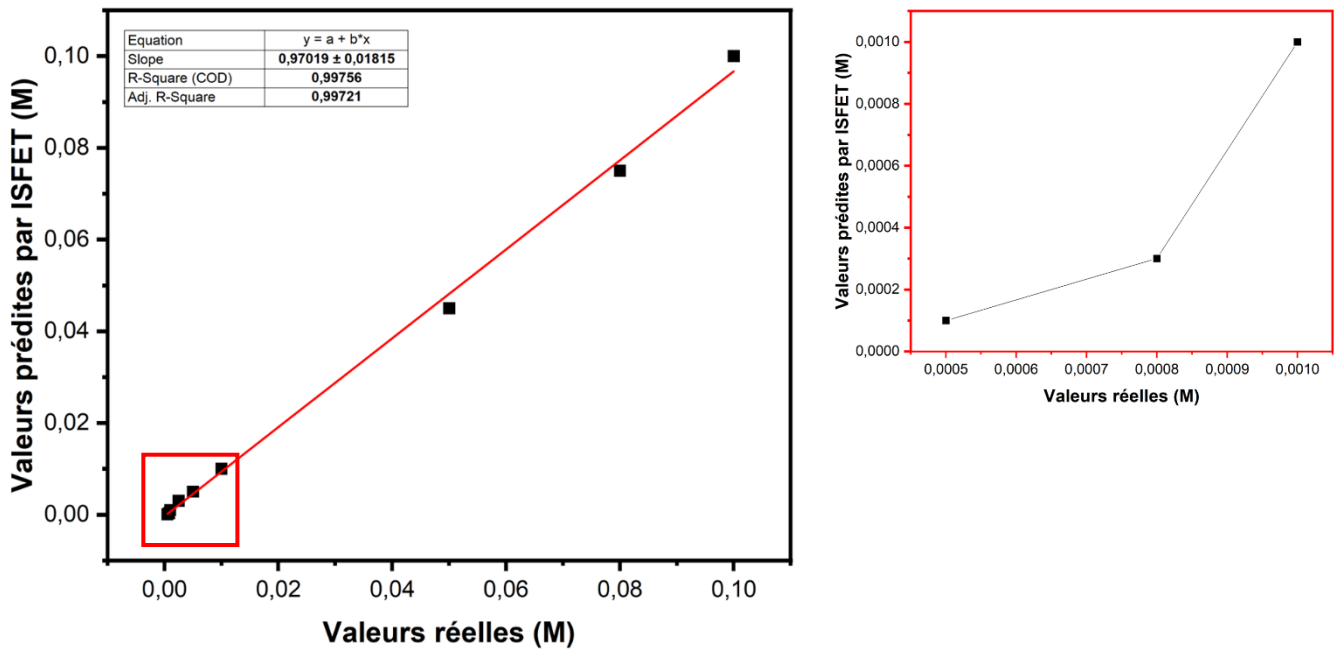


Figure 40: Limite de quantification de potassium

La quantification précise des concentrations, obtenue par les ISFETs de potassium et nitrates, se limite en 10^{-3} M. Le nouvel intervalle de détection qui sera pris en compte dans ce travail pour les concentrations des ions potassium et nitrates est de 10^{-3} M à 10^{-1} M.

2. Evaluation de la sensibilité des capteurs

La sensibilité du capteur correspond à la pente de la courbe d'étalonnage obtenue à partir des mesures des potentiels du capteur.

Afin de tester la sensibilité du capteur, d'autres concentrations ont été ajoutées entre les valeurs de concentrations de calibration, les nouvelles courbes d'étalonnage ont été tracées sur les figures 41,42,43 de potassium, nitrate, phosphate respectivement.

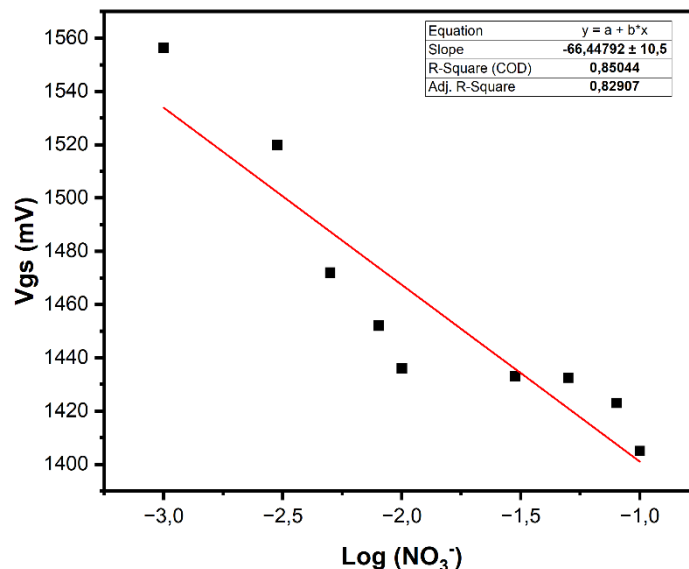


Figure 41: Test de sensibilité de l'ISFET du Nitrate

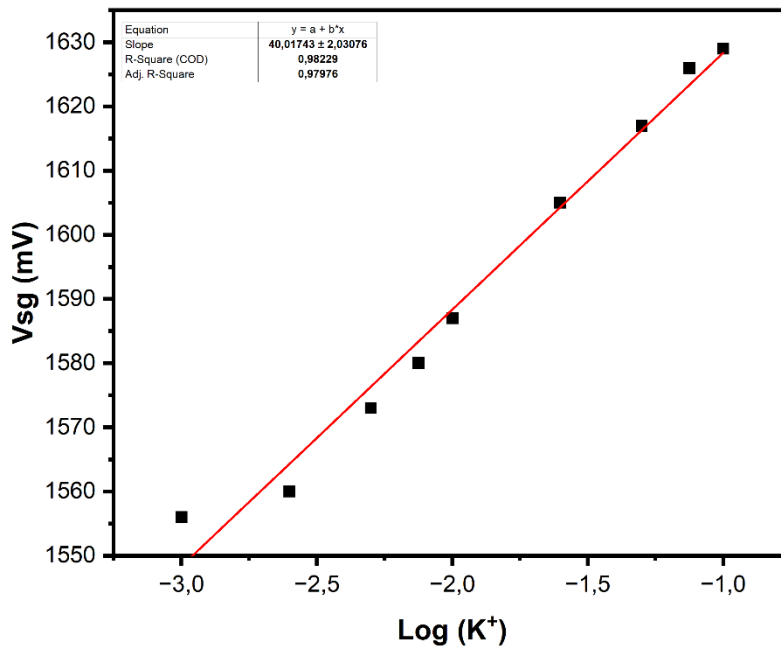


Figure 42: Test de sensibilité de l'ISFET de potassium

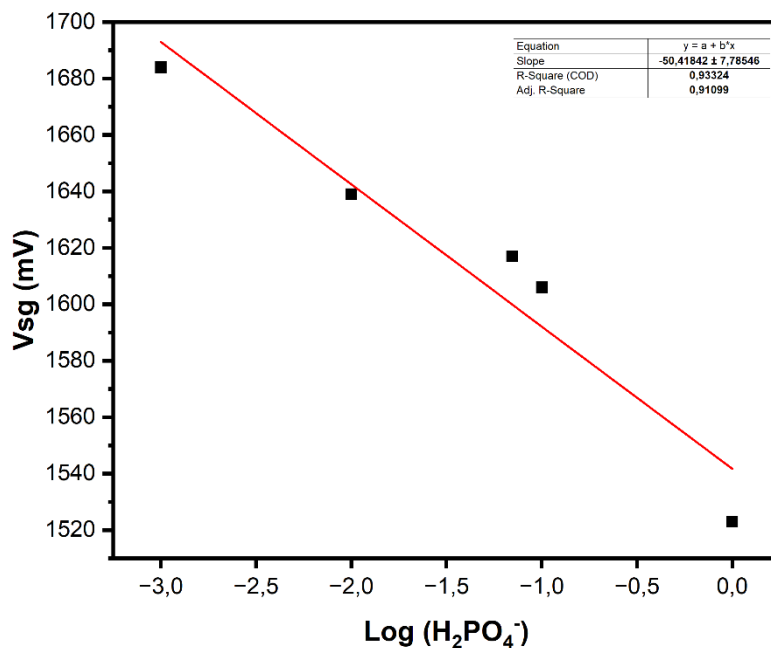


Figure 43: Test de sensibilité de l'ISFET d'ions phosphates

Les pentes des nouvelles courbes d'étalonnage 40 mV /Dec, 66 mV /Dec, 52 mV /Dec respectivement de potassium, nitrate et des ions phosphates dépassent les 20 mV /Dec indiquant ainsi une variation du potentiel en réponse aux faibles changements de concentration.

Ces pentes signifient que les trois capteurs sont capables de distinguer entre de petites variations de concentration avec une grande précision ce qui signifie qu'ils ont une bonne sensibilité.

3. Evaluation de la sélectivité des capteurs

La sélectivité d'un capteur présente sa capacité à détecter l'ion cible à l'exclusion de tout autre. Après une calibration réussie, et sur des matrices multi-ioniques, les ions sont mesurés par les capteurs ISFETs dédiés.

3.1. Sélectivité des ions nitrates

Sur une base de cinq solutions, préparées au laboratoire, de différentes concentrations 10^{-3} M, 5×10^{-3} M, 10^{-2} M, 5×10^{-2} M et 10^{-1} M de l'ion nitrate avec 5M NaCl comme solution ISA, Les concentrations de nitrate sont mesurés par leur capteur ISFET approprié.

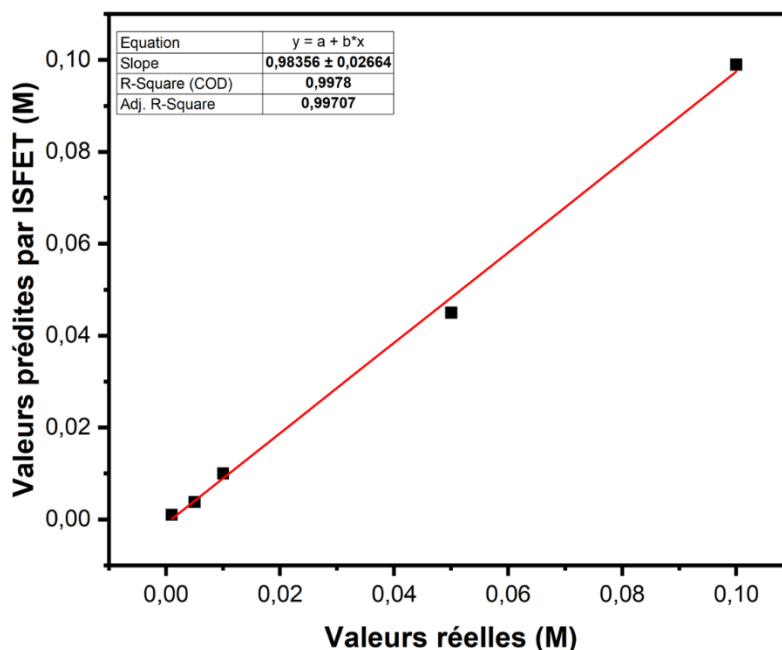


Figure 44: Test de sélectivité des ions nitrates seuls en solution

La courbe résultante présentée dans la figure 44, illustre la corrélation entre les valeurs réelles des solutions préparées et les estimations de concentration de nitrate faites par le capteur ISFET, avec un R^2 de 99,8 %, ce qui peut être défini comme un excellent R^2 . Ce résultat a confirmé la sélectivité du capteur dans la mesure des niveaux de nitrate. Afin de valider davantage la fiabilité du capteur ISFET, divers ions ont été ajoutés dans la solution de différentes concentrations 1M NaCl, 1M KCl, 1M $CaCl_2$, 1M MgCl formant une matrice ionique identique aux ions présents dans le sol. La sélectivité du capteur est donc testée sur les mêmes concentrations précédentes.

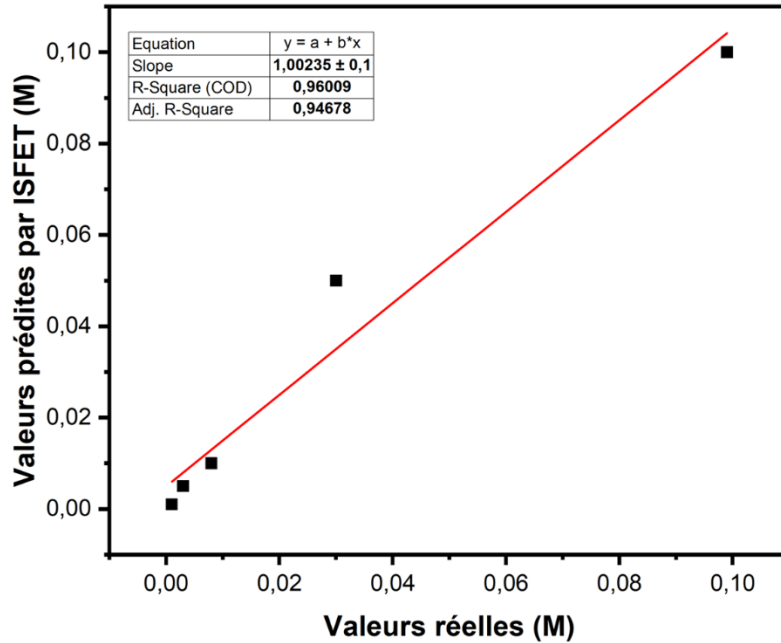


Figure 45: Test de sélectivité des ions nitrates dans une matrice ionique

Même dans une matrice ionique, présentée dans la figure 45, le capteur garde sa sélectivité et présente un R^2 de 96% avec un coefficient de corrélation proche de 1. Le capteur ISFET peut donc être considéré sélectif des ions nitrates.

3.2. Sélectivité des ions potassium

Pour évaluer la sélectivité du capteur K-ISFET, une série de neuf solutions avec des concentrations variables de KCl couvrant toute la plage de détection de l'ISFET a été utilisée. La courbe illustrée dans la figure 46 démontre une corrélation exceptionnelle entre les valeurs réelles des solutions préparées et les estimations de potassium du capteur K-ISFET, avec un R^2 de 99,95 %, ce qui peut être aussi défini comme un excellent R^2 .

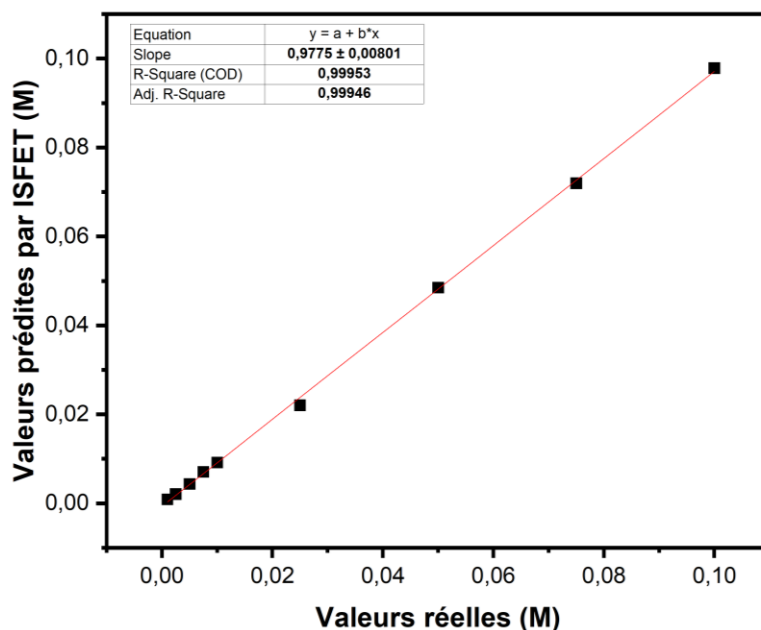


Figure 46: Test de sélectivité de l'ion potassium seul en solution dans différentes concentrations

Pour mieux valider la capacité sélective du capteur, la même matrice ionique ajoutée sur l'ion nitrate a été ajoutée sur les mêmes concentrations, les résultats sont démontrés dans la figure 47 ci-dessous.

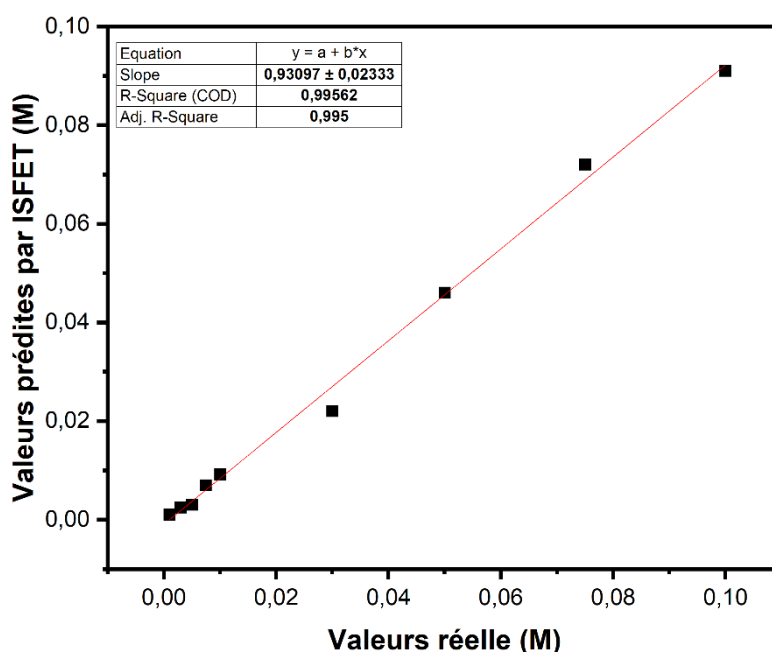


Figure 47: Test de sélectivité des ions potassium dans une matrice ionique

Les résultats de la figure 47 démontrent la bonne sélectivité du capteur, vis-à-vis des ions potassium par rapport aux autres ions. Ceci est caractérisé par une pente qui est proche de 1, et le coefficient de détermination de 99,5%.

4. Evaluation de la capacité des capteurs dans une matrice interférente

L'interférence ionique indique l'impact d'un autre ion, qui modifie la réponse du capteur, dégradant ainsi la précision de la mesure de l'ion primaire.

4.1. Interférence du capteur de nitrate

Sur Cinq solutions préparées au laboratoire, des interférents, tels que 0,1 M acétate de sodium ($C_2H_3NaO_2$), 3M NaCl, 1M sulfate de sodium Na_2SO_4 , ont été ajoutés.

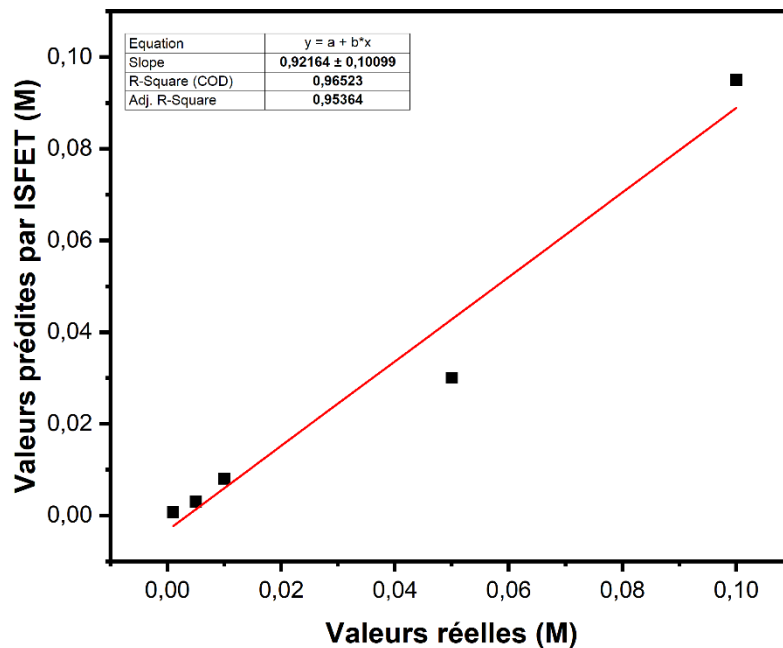


Figure 48: Mesure des Nitrates en présence des ions interférents

Même en présence d'ions interférents, le capteur nitrate garde une grande précision comme le montre la figure 48, la corrélation entre les concentrations mesurées et celles réelles est très forte. Avec une pente proche de 1, et celui de détermination de 96%. Ceci fait preuve de la capacité sélective du capteur même en présence d'interférents.

4.2. Interférence du capteur de potassium

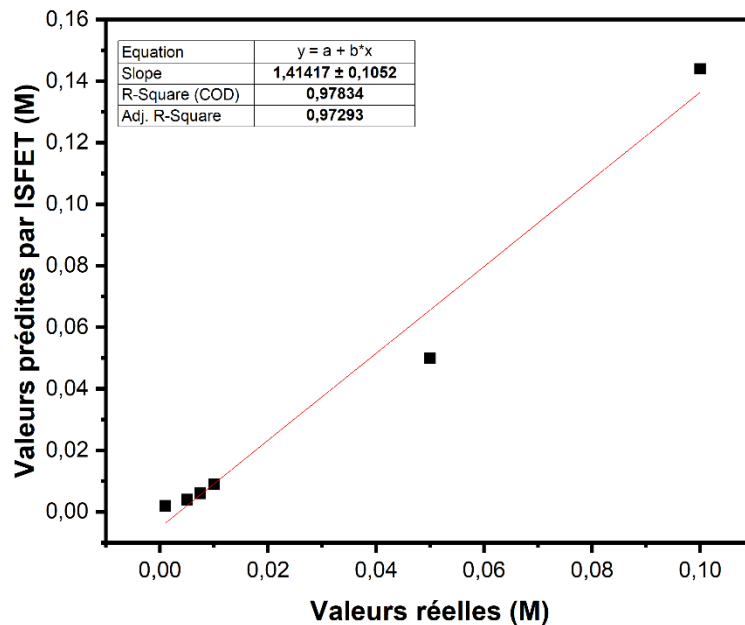


Figure 49: Mesure du potassium en présence des ions interférents

Diverses solutions contenant des ions interférents ont été introduites à certaines concentrations, comme l'illustre la figure 49. Ces ions interférents comprennent du nitrate d'ammonium 1 M (NH_4NO_3), du NaCl 3 M et de l'acétate de sodium 0,1 M ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$). Fait remarquable, même en présence de ces ions interférents, le capteur a fait preuve d'une grande précision, avec un R^2 d'environ 98 % et un coefficient de corrélation de plus de 90 %. Ces résultats mettent en évidence la robustesse du capteur et sa capacité à détecter avec précision les ions potassium, même en présence de substances interférentes potentielles.

Les résultats obtenus à partir des solutions de laboratoire indiquent que le capteur ISFET est très efficace pour la détection des ions potassium et nitrates, ce qui souligne son utilité pour une analyse précise et fiable dans diverses applications.

5. Durée de vie du capteur

La durée de vie d'un capteur est un facteur très demandé, vu son impact sur le coût et le fonctionnement de ce capteur. La durée de vie moyenne d'un ISFET est comprise entre 5 et 7 mois. Elle dépend du type de membrane qui peut être affectée par un contact nocif avec le sol, un contact excessif avec de l'alcool, un colmatage ou une contamination. Elle dépend aussi de la fréquence d'utilisation.

Dans cette étude, et après 6 mois d'utilisation de l'ISFET, la sensibilité de la courbe d'étalonnage standard a diminué d'un grand pas, comme le montre les figures 50, 51, 52 des ions nitrates, potassium, et phosphates respectivement, ce qui est lié au colmatage de la membrane. Cela provoque une irrégularité de la diffusion des ions et donne une mauvaise détermination de concentrations.

Selon la littérature, la durée de vie de la membrane en PVC est d'environ six mois, ce qui est confirmé et vérifié dans cette étude, mais elle dépend de la cadence d'utilisation et de la nature de l'agent d'extraction. Si l'agent d'extraction contient une grande quantité de matières en suspension ou une forte acidité, la durée de vie diminue.

Les résultats obtenus après 6 mois d'utilisation de l'ISFET montrent que la période de travail de l'ISFET peut avoir un impact sur la précision de la prédiction.

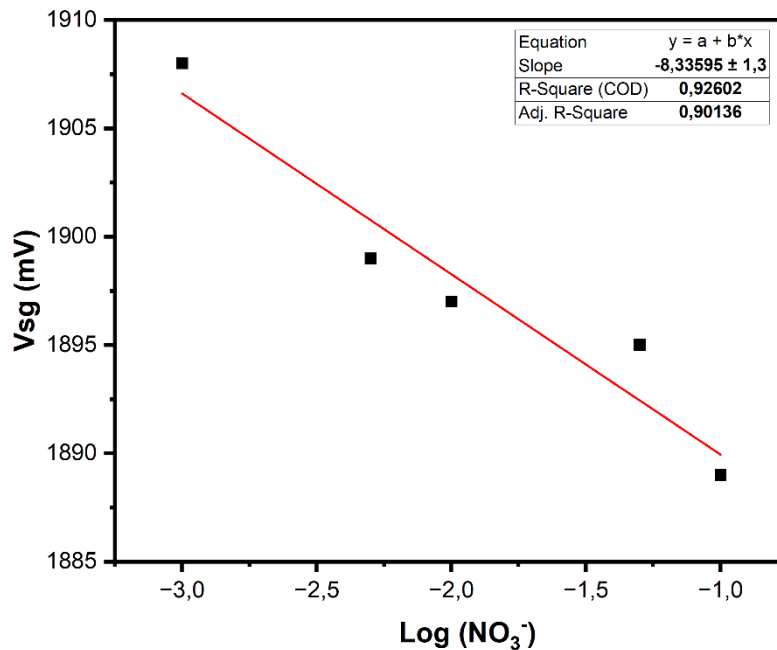


Figure 50: Courbe d'étalonnage du NO₃-ISFET après une durée de vie de 6 mois

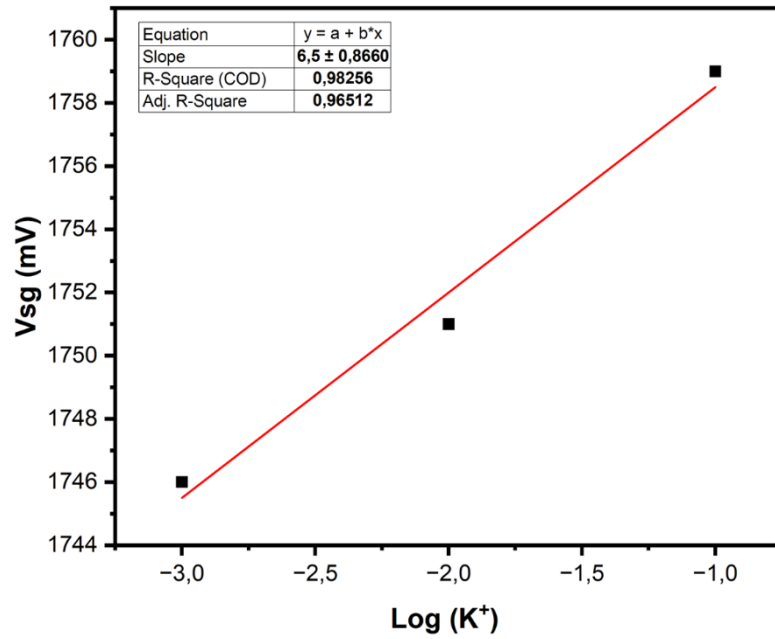


Figure 52: Courbe d'étalonnage du K-ISFET après une durée de vie de 6 mois

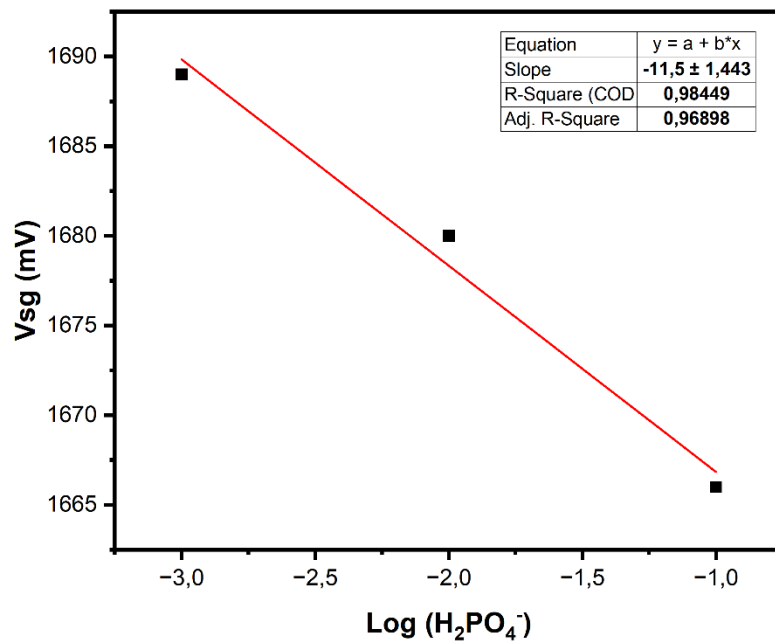


Figure 51: Courbe d'étalonnage du H_2PO_4 -ISFET après une durée de vie de 6 mois

III. Application de l'ISFET sur les extraits de sol

Dans cette étude, trois méthodes d'extractions du sol par eau ont été évaluées pour l'analyse des ions potassium et nitrates. La première correspond à une extraction standard qui suit des normes internationales[74], une deuxième inspirée d'une étude issue de la littérature [179] et une troisième qui a été développée au sein du laboratoire DMSD du centre de recherche MAScIR.

Pour valider l'efficacité de la méthode d'extraction développée, trois ratios sol : eau (1 :1 ;1 :2,5 ;1 :5) ont été testés. Le meilleur ratio est ensuite comparé aux autres méthodes d'extractions, avant d'être appliqué sur différents types de sols.

1. Effet ratio sol : eau sur la nouvelle extraction développée

Pour déterminer la méthode optimale d'extraction du potassium et nitrate du sol à l'aide d'eau, trois ratios sol-eau différents ont été étudiés (1 :1, 1 :2,5 et 1 :5) par les ISFETs potassium et nitrates.

1.1. Effet du ratio sur l'extraction de potassium dans le sol

Les résultats, tels que décrits dans la figure 53, indiquent que le rapport sol/eau 1:5 dans le graphique « a » donne le plus haut niveau de précision avec un excellent $R^2 = 99\%$. En revanche, les rapports de sol 1 :2,5 et 1 :1 illustrés dans les graphiques « b » et « c », respectivement, n'ont pas montré une forte corrélation entre les teneurs en potassium prédites et réelles. Par conséquent, ces rapports ne sont pas recommandés pour une extraction précise du potassium à l'aide de la technique ISFET. Ainsi, le rapport de sol de 1 :5 garantit une corrélation solide entre les teneurs en potassium estimées par le capteur ISFET et les teneurs réelles en potassium dans le sol. Il est donc considéré comme le rapport le plus approprié pour l'estimation du potassium à l'aide du capteur ISFET.

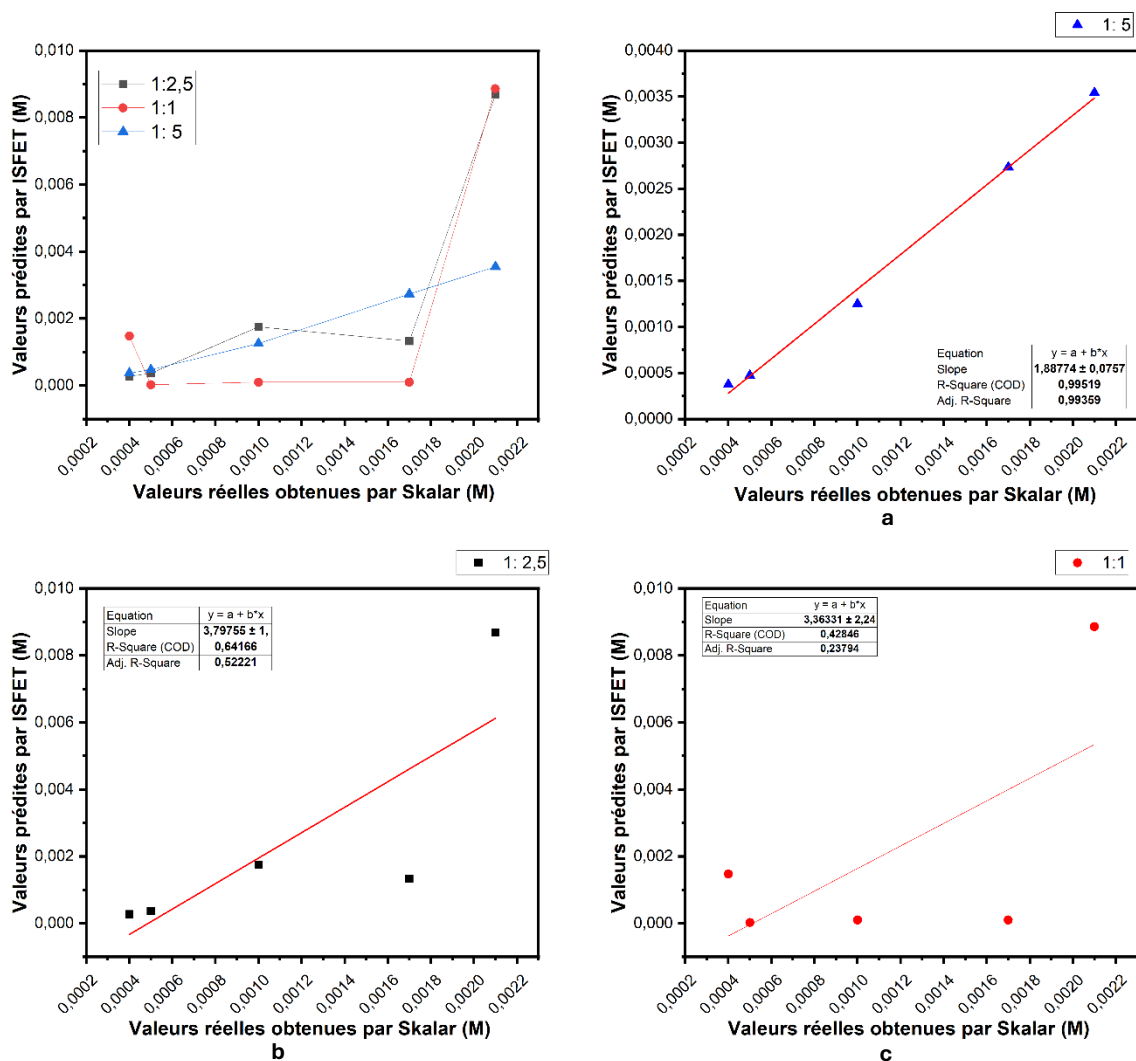


Figure 53: Corrélation entre les valeurs prédites et réelles du potassium des trois rapports d'extraction du sol (a, b, c de 1:1, 1:2,5, et 1:5 respectivement)

1.2. Effet du ratio sur l'extraction de Nitrate dans le sol

Identiquement au potassium, les résultats de la figure 54, indiquent que le rapport sol 1 :5 « a » qui donne le plus haut niveau de précision avec un excellent $R^2 = 99\%$. En revanche, les autres rapports de sol 1 :2,5 et 1 :1 respectivement « b » et « c », ne démontrent pas une bonne corrélation entre les concentrations en nitrate prédites et celles réelles. Ainsi, le rapport 1 :5 est considéré comme le rapport le plus approprié pour l'estimation du nitrate par le capteur ISFET contrairement aux autres ratios.

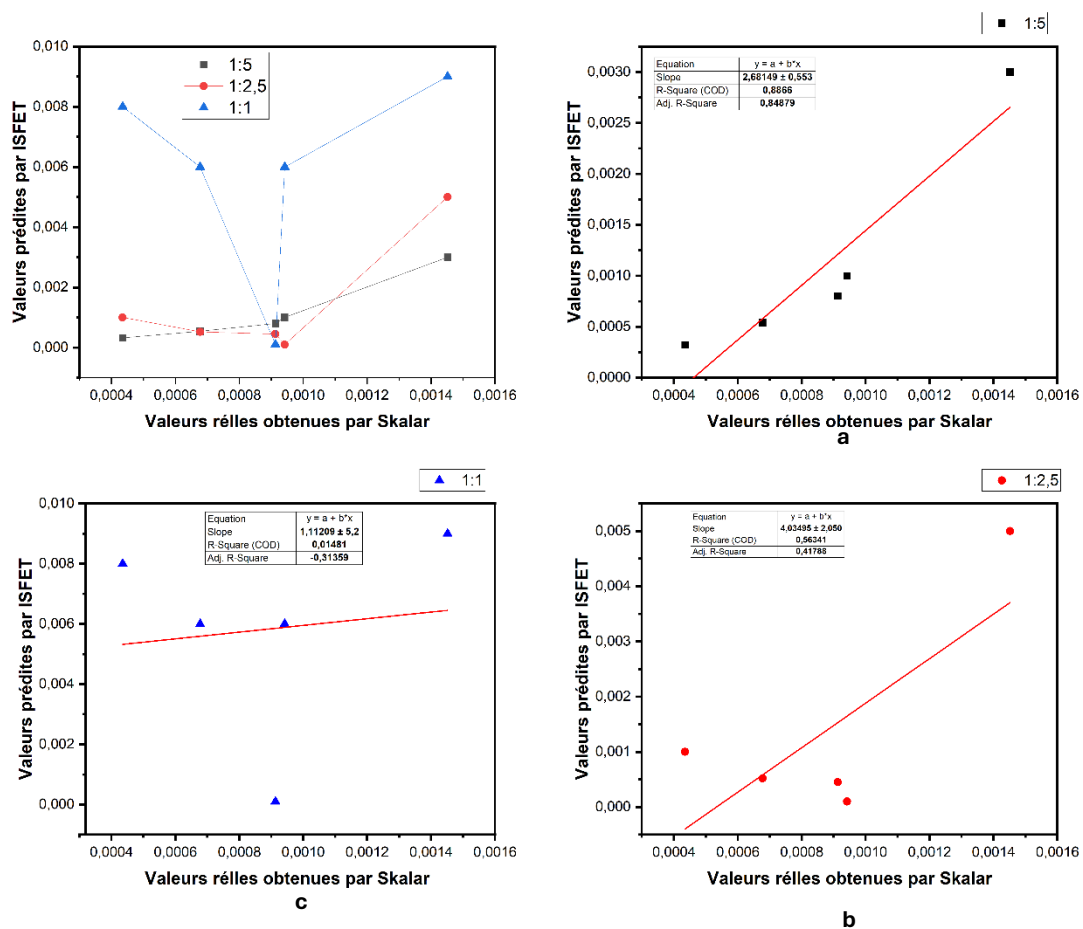


Figure 54: Corrélation entre les valeurs prédites et réelles du nitrate des trois rapports d'extraction du sol (a,b,c de 1:1, 1:2,5, et 1:5 respectivement)

2. Comparaison entre la nouvelle extraction de sol et celle standard

Afin de simplifier le processus d'extraction et d'éliminer le besoin d'un grand nombre d'équipements de laboratoire, deux méthodes d'extraction simplifiées ont été évaluées pour l'extraction des ions potassium et nitrates, à partir de cinq échantillons de sol. Ces deux extractions, la première adoptée par Sonmez et al [179], et l'autre développée dans le laboratoire MAScIR, sont comparées à la méthode standard. De même pour les ions phosphates, la méthode simple d'extraction réalisée est comparée à celle standard.

2.1. Comparaison des méthodes d'extraction du potassium du sol

Pour le potassium disponible, et en comparant les trois méthodes, il est intéressant de noter que la deuxième méthode d'extraction simple, développée à MAScIR, a donné des résultats prometteurs, comme le montre le graphique « c » de la figure 55, avec une valeur R^2 d'environ

70 %, proche de la valeur R² de 84 % obtenue avec la méthode d'extraction standard, illustré dans le graphique « a » de la figure 55. Ceci suggère que la seconde méthode simplifiée a le potentiel pour une extraction précise du potassium. En revanche, la méthode de Sonmez et al [179] n'a pas donné de résultats favorables dans cette étude, comme le montre le graphique « b » de la figure 55. Cette divergence peut être attribuée aux variations du type de sol et aux différences de performance des capteurs utilisés. Les résultats obtenus soulignent l'importance de prendre en compte les caractéristiques spécifiques du sol et la compatibilité de la méthode d'extraction avec le capteur utilisé. Il convient de poursuivre les recherches et d'affiner les méthodes d'extraction simplifiées afin d'optimiser la précision et l'applicabilité des méthodes d'extraction simplifiées, sans avoir recours à un équipement de laboratoire complexe.

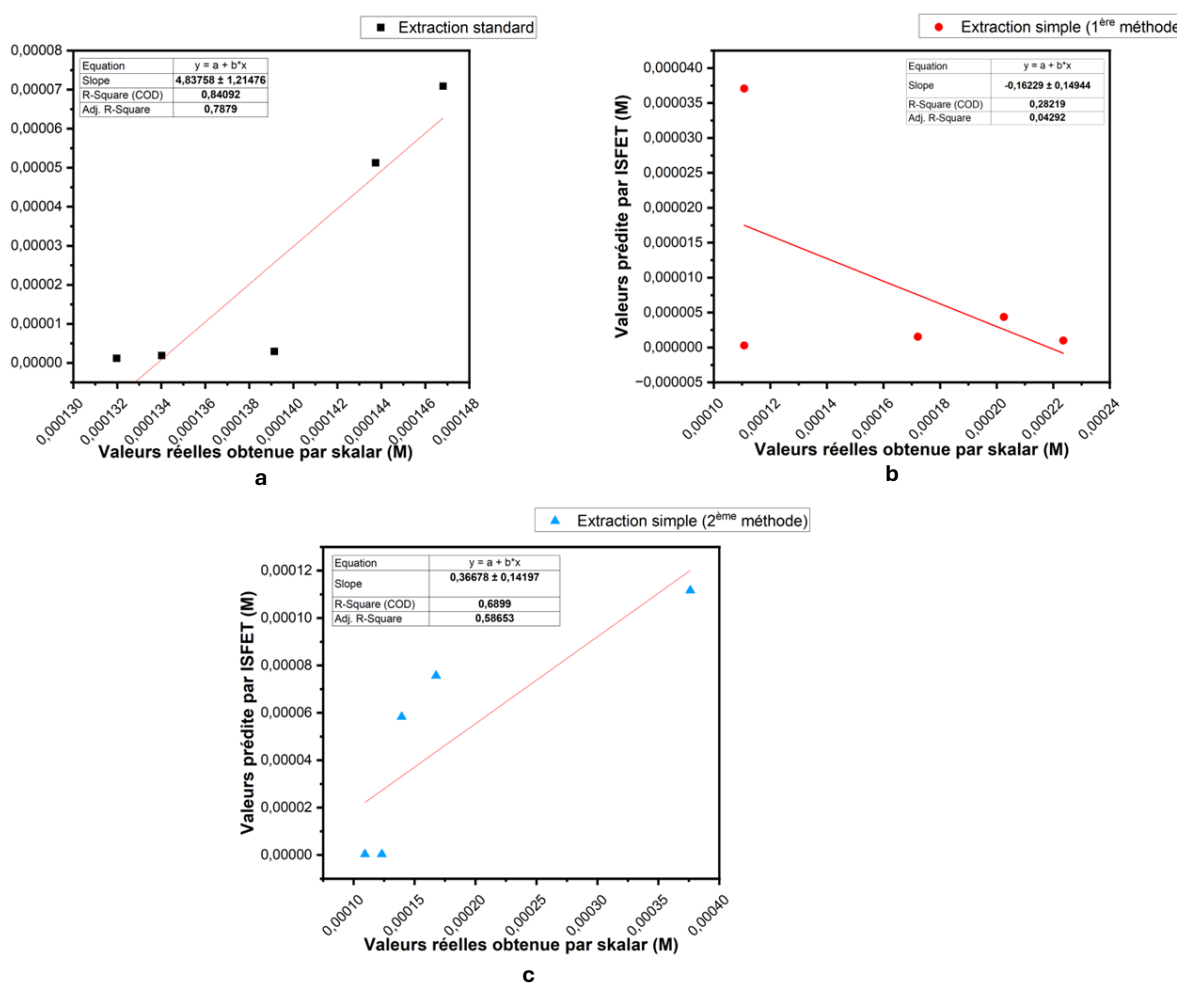


Figure 55: Comparaison entre les extractions du sol pour mesurer les ions potassium

De même pour les ions nitrate, la deuxième méthode d'extraction simple a donné de bons résultats par rapport à celle de Sonmez et al [179], comme le montre le graphique « c », et « b » de la figure 56, avec un coefficient de détermination proche de celui de la méthode d'extraction

standard, présentée dans « a » de la figure 56. Ceci explique que la seconde méthode simplifiée permet une meilleure extraction de nitrate du sol.

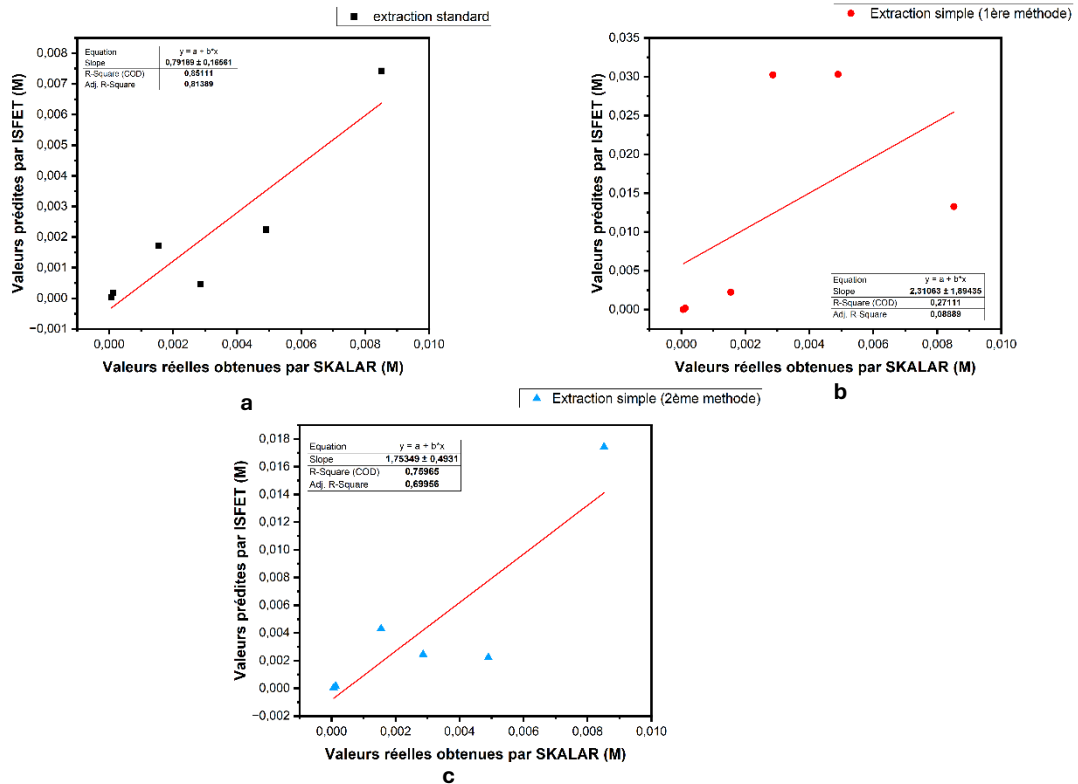


Figure 56: Comparaison entre les extractions pour mesurer les ions nitrates

2.3. Comparaison des méthodes d'extraction des ions phosphates du sol

Pour les ions phosphate, les graphiques dans la figure 57 montrent que la méthode d'extraction développée présente une bonne corrélation avec la méthode standard même avec des coefficients de détermination différents mais proches et qui dépassent les 70%. Cette différence s'explique par les taux d'erreurs des deux méthodes utilisées ainsi que la diversité des sols. Cette nouvelle méthode d'extraction peut être utilisée comme méthode d'extraction alternative à celle standard.

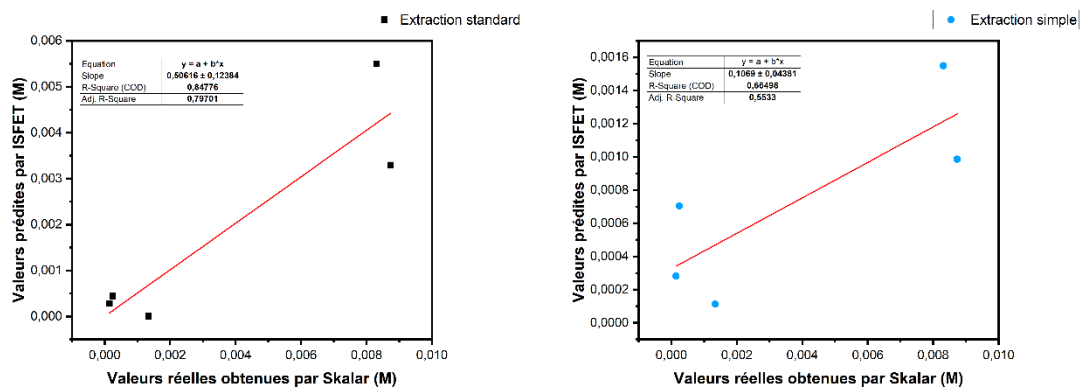


Figure 57: Comparaison entre les extractions pour mesurer les ions phosphates

3. Estimation du NPK du sol par la méthode ISFET

L'Azote (N), phosphore(P), Potassium (K) sont les principaux nutriments essentiels pour la croissance des plantes. Leur estimation est importante afin d'optimiser la fertilisation et garantir une bonne récolte.

3.1. Estimation du potassium des sols marocains

L'analyse de la teneur en potassium du sol a été effectuée sur dix types d'échantillons différents à l'aide d'une méthode d'extraction standard, en utilisant un rapport sol/eau de 1 :5. Les résultats illustrés dans la figure 58 montrent un R^2 raisonnablement acceptable, en appliquant un facteur de correction. Toutefois, il convient de noter que la corrélation entre les valeurs prédites et réelles n'est pas précise, principalement en raison de la nature complexe de la matrice du sol, qui peut modifier la force ionique du sol extrait.

Cette figure montre une valeur R^2 de 88 %, ce qui indique une corrélation modérée entre les valeurs estimées et réelles du potassium. Ce niveau de précision peut être considéré comme acceptable. Cela suggère que le capteur ISFET peut servir de méthode alternative pour mesurer le potassium dans le sol.

Il est important de reconnaître l'influence de la matrice du sol et son impact sur la précision des mesures de potassium. D'autres recherches et perfectionnements sont nécessaires pour améliorer la précision et la fiabilité de la détection du potassium à l'aide du capteur ISFET dans les échantillons de sol. Néanmoins, ces résultats préliminaires démontrent la viabilité de l'utilisation du capteur ISFET comme méthode alternative pour évaluer la teneur en potassium du sol.

Tableau 12: Concentrations de potassium prédites par le capteur ISFET et celles mesurées par le skalar

Région Marocaine	Commune	Valeurs de concentrations réelles de potassium (ppm)	Valeurs de concentrations prédites par l'ISFET de potassium(ppm)
Rabat-Salé	Aghbal	108,35	90,6
Casa-settat	Beni messkine	103	124,5
Gharb	Sidi yahya	98,15	79,8
Rabat-Salé	Sidi boukhalkhal	73,7	80,3
Casa-settat	Nkhila	63,35	54,5
Casa-settat	Mchraa benabbou	62,95	46
Fes-meknes	Oued romman	58,45	49,5
Oujda-Berkane	Benikhaled	20,6	19,5
Oujda-Berkane	Reggadda	19,63	10
Fes-meknes	Mejjat	14,74	12,56

Fes-meknes	Oued amlil	12,67	11,8
Rabat-Salé	Sidi el ghandour	120,59	130,67
Sous-massa-daraa	Oulad dahou	22,53	18,9
Sous-massa-daraa	Imi n'tayart	11,69	11,3
Sous-massa-daraa	Imaouen	47,75	50,68
Fes-meknes	Ahlaf	46,9	45,7
Fes-meknes	Zouagha	38,75	39,3
Gharb	Souk tlat	30,35	45,5
Gharb	Arbaoua	60,5	76,2
Fes-Meknes	Oulad tayeb	45,3	47,8

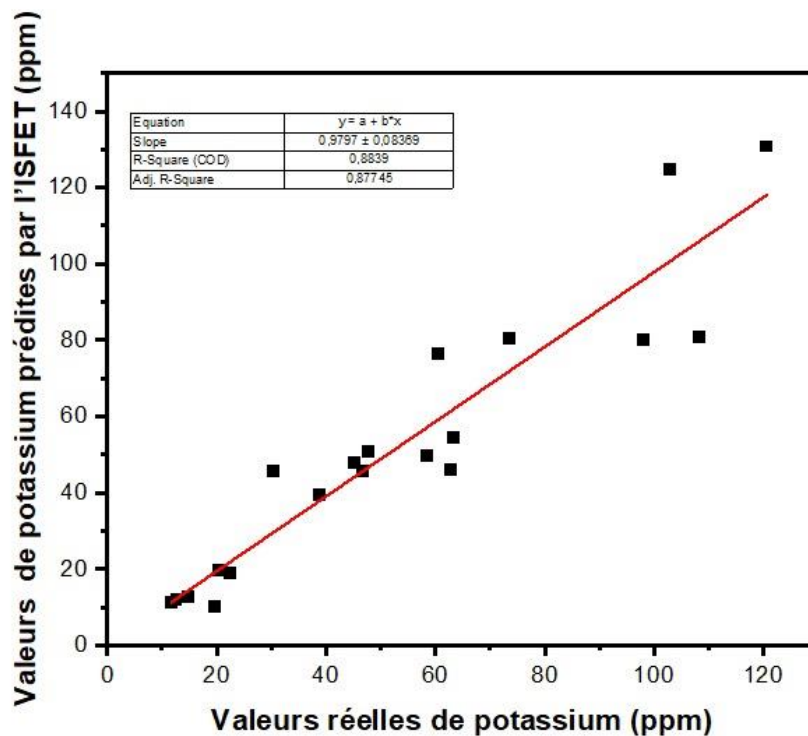


Figure 58: Estimation des concentrations de potassium en sols marocains

3.2. Estimation des nitrates du sol marocain

Pour vingt différents types de sol, la concentration en nitrate NO_3^- a été mesurée avec un ratio d'extraction de 20%. Après la prédiction de NO_3^- , en utilisant l'extraction développée, un facteur de correction de 10^2mg/kg a été appliqué pour corriger les valeurs prédites. La figure 59 montre une bonne corrélation supérieure à 80% entre l'ISFET et les concentrations de référence pour différents sols. La concentration en nitrate de certains sols n'est pas exacte, ce qui peut s'expliquer par la diversité de la matrice du sol.

La figure 59 présente un coefficient de détermination de 89 % pour l'estimation du Nitrate dans le sol. Le coefficient de détermination est meilleur que celui de N. Bhagat et al (2022) [13], et

proche de celui de S.J. Birrell et al (2001) [11]. Même avec cette différence des concentrations réelles, les résultats obtenus par l'ISFET dans cette étude sont acceptables. Par conséquent, le capteur ISFET peut être considéré et utilisé comme méthode alternative de mesure du nitrate dans le sol.

Tableau 13: Concentrations de Nitrate prédites par le capteur ISFET et celles mesurées par le skalar

Région Marocaine	Commune	Valeurs de concentrations réelles de nitrate (ppm)	Valeurs de concentrations prédites par l'ISFET de nitrate (ppm)
Oujda-Berkane	Madagh	31,7	55,1
Gharb	Sidi kacem	34,5	37,5
Gharb	Sidi allal tazi	34,8	25,9
Gharb	Sidi taibi	35,5	29,8
Sous- massa- Daraa	Tizoughrane	39,2	40
Sous-Massa-Daraa	Ain issafane	40,2	57,2
Fes-meknes	Oulad tayeb	49,5	47,8
Oujda-Berkane	Tiztoutine	59,2	70,1
Oujda-Berkane	Reggada	60,3	56,8
Fes-meknes	Ahlaf	70,2	80
Fes-meknes	Zouagha	73,1	75,4
Rabat-Salé	Sidi el ghandour	82,8	70,3
Rabat-Salé	Zaïr	92,8	80,5
Rabat-Salé	Aghbal	110,9	115,8
Rabat-Salé	Sidi boukhalkhal	114,7	110,7
Casa-settat	Nkhila	119	100,2
Casa-settat	Mchraa benabbou	119,4	130,8
Casa-settat	Oulad m'hamed	124,3	130
Gharb	Arbaoua	100	85
Casa-settat	Beni messkine	134	120

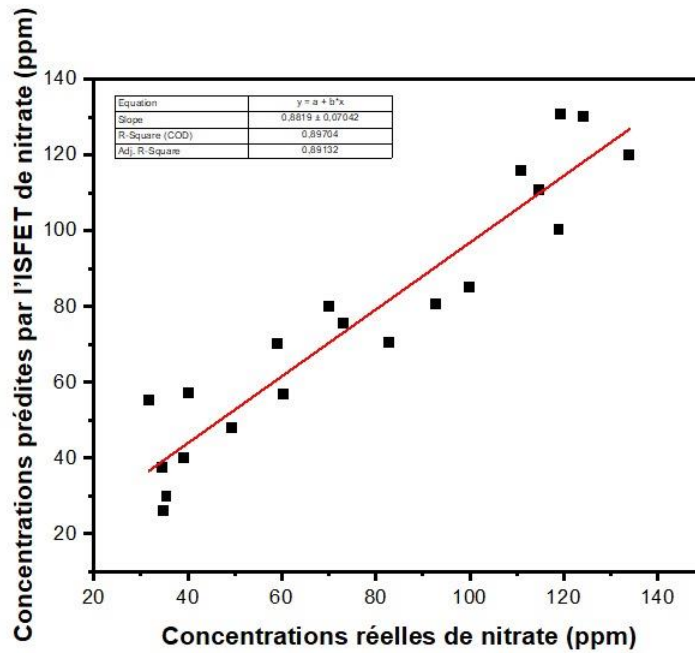


Figure 59: Estimation des ions Nitrates dans les sols Marocains

3.3. Estimation des ions dihydrogénophosphate des sols marocains

Dans dix extraits de sols de pH 4,5, les ions phosphates sont mesurés par le capteur ISFET. Les valeurs réelles corrélent avec celles mesurées, mais nécessitant une amélioration du coefficient de détermination. Un écart dû à la matrice complexe du sol, mais n'empêche pas de considérer que le capteur ISFET peut être utilisé comme méthode alternative pour la mesure du phosphate du sol.

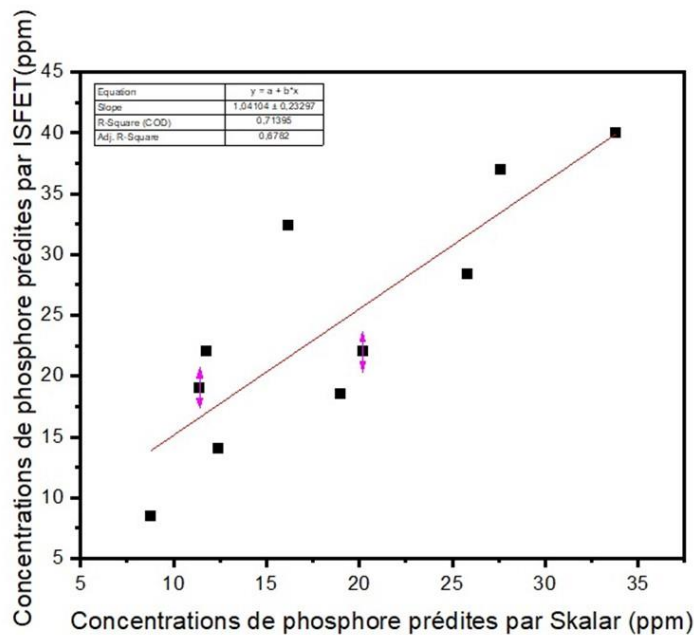


Figure 60: Estimation de $H_2PO_4^-$ en sols marocains

Tableau 14: Concentrations de H_2PO_4 prédites par le capteur ISFET et celles mesurées par le skalar

Régions Marocaines	Commune	Valeurs de concentrations réelles de phosphore (ppm)	Valeurs de concentrations prédites par l'ISFET de phosphore (ppm)
Oujda-Berkane	Reggada	20,2	22
Gharb	Sidi kacem	16,2	32,4
Rabat-salé	Zaïr	11,8	22
Oujda-Berkane	Benikhaled	19	18,5
Sous- massa- Daraa	Taroudant	12,4	14
Fes-meknes	Oued amlil	33,8	40
Sous-Massa-Daraa	Chtouka	8,8	8,5
Oujda-Berkane	Benibouayach	25,8	28,4
Fes-meknes	Guelzman	27,6	37
Sous-Massa-Daraa	Inezegane	11,4	19

Conclusion

Ce chapitre a évalué les performances du capteur ISFET Microsens vis-à-vis de la sensibilité, la sélectivité, la durée de vie..., en confirmant la meilleure méthode pour sa manipulation afin d'avoir une bonne quantification des ions NPK disponibles en extrait de sol. Il a aussi amélioré les méthodes d'extraction en explorant une extraction rapide et simple qui ne nécessite pas la présence d'un laboratoire.

Les résultats obtenus ont mis en évidence la capacité du capteur à quantifier les ions potassium, nitrate, phosphore en solution et en extrait de sol. Les courbes d'étalonnage ont montré la bonne sensibilité des capteurs même avec des concentrations adjacentes en présence de l'électrolyte support. Le test de sélectivité en présence ou non des interférents, a démontré de bons coefficients de détermination supérieurs à 90%. Après un étalonnage rigoureux, les ISFETs présentent leur capacité à quantifier, d'une façon précise, les ions NPK du sol avec des R^2 supérieurs à 80%, tout en utilisant une extraction simple rapide qui ne nécessite pas de grands équipements de laboratoire.

Même si ces ISFETs présentent une durée de vie de six mois, les tests de ces capteurs ont affirmé leur robustesse satisfaisante dans diverses conditions expérimentales. Indiquant ainsi être une bonne méthode alternative pour mesure des concentrations des ions NPK en solution de sol, inédite au Maroc.

Conclusion Générale

Bien que le Maroc soit connu comme pays agricole, ces dernières décennies, il a connu une baisse dans sa production. Ceci est lié aux conditions météorologiques défavorables, qui accompagnent les changements climatiques et la pénurie des eaux.

Afin de faire face à ces conditions, le Maroc s'ouvre aux technologies nouvelles et s'oriente vers l'agriculture intelligente. Type d'agriculture qui permet d'optimiser la gestion des intrants agricoles et de l'eau afin d'avoir un bon rendement, en évitant toute dissipation de ressources.

Une bonne maîtrise des doses d'intrants est essentielle pour la préservation de la santé des cultures et la diminution de leur impact sur les eaux souterraines.

Sur ce, des capteurs d'analyse de sol sont développés afin de faire une analyse rapide et moins coûteuse sans la nécessité d'envoyer les échantillons de sol au laboratoire pour des analyses plus chères et laborieuses. Ces capteurs peuvent être basés sur différentes technologies : biologique, optique, électrochimique... Cette étude se base sur l'utilisation de capteurs électrochimiques potentiométriques de type ISFET.

Dans le cadre du projet de recherche « Smart Agriculture Sensor », au centre de Digitalisation, Microélectronique et Smart Devices, de la fondation Marocaine MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research) qui se base sur l'estimation des concentrations NPK du sol par le capteur potentiométrique ISFET sélectif, afin de concrétiser ses besoins en engrais.

L'ISFET est un capteur miniaturisé qui rassemble la technologie des électrodes sélectifs d'ions aux transistors à effet de champs, révèle une technologie prometteuse pour analyse ionique des extraits de sol dans une première application au Maroc.

Cette étude avait pour objectif l'identification de la méthodologie appropriée pour l'utilisation des ISFET procurés de Microsens pour l'analyse des ions NPK disponibles dans le sol de différentes régions Marocaines. Ceci suivant deux axes principaux, l'un se base sur l'identification des fonctionnalités et propriétés des capteurs ISFETs, et leur utilisation pour quantification ionique des extraits de sols ; et l'autre-par le développement d'une nouvelle méthode rapide et simple d'extraction de sol pour la mesure des différents ions NPK disponibles dans le sol.

Cette thèse s'est développée en quatre chapitres principaux dont :

Le premier a mis en évidence les généralités du sol et les techniques de détection des éléments nutritifs essentiels, qu'elles soient traditionnelles ou basées sur l'agriculture intelligente. Ce chapitre a présenté une vue d'ensemble du processus de l'analyse du sol depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse.

Le deuxième s'est spécifié sur le capteur ISFET en général, il a démontré ses principes de fonctionnement, sa composition membranaires et les études bibliographiques liées.

Le troisième s'est focalisé sur le capteur ISFET Microsens, il présente les différentes étapes suivies dans cette étude, depuis l'identification du capteur à l'échantillonnage jusqu'à l'analyse du sol par le capteur ISFET. Il a couvert également les méthodes d'extractions développées.

Le quatrième avait pour but le test des propriétés des ISFETs sélectifs de nitrate, potassium et dihydrogénophosphates, qui ont démontré une forte robustesse et précision sur des solutions ioniques, ensuite leur application sur les différentes méthodes d'extractions, où la nouvelle méthode élaborée, par l'équipe de recherche, a présenté une bonne concordance avec les méthodes d'extraction standards. Leur application sur différents extraits de sol a donné un R^2 supérieur à 70%.

Pour conclure, les capteurs ISFETs présentent une technique prometteuse qui peut se révéler comme technique alternative pour mesure des concentrations des ions en solution de sol, et qui est testé pour la première fois au Maroc dans le domaine d'agriculture.

En guise de perspective, les futurs travaux de recherches se baseront sur une étude afin de :

- Elaborer les membranes au centre de recherche MAScIR.
- Analyse de cycle de vie et de coût du capteur
- Développer un capteur 100% Marocain pour les analyses intelligentes du sol.
- Rénover le capteur pour qu'il soit en multi-ISFETs.
- Innover un capteur ISFET sélectif à d'autres ions importants pour la qualité du sol tels l'ammonium et les chlorures....
- Améliorer le système pour qu'il soit utilisé dans d'autres domaines d'études environnementales, tels l'horticulture, l'hydroponie, la qualité des eaux....

Références bibliographiques

- [1] R. Mouachi, M. A. Jallal, H. Remmach, M. Raoufi, et F. Gharnati, « Empowering Agriculture: Microgrid Optimization with Dynamic Evolutionary Swarm Algorithm for Sustainable Smart Farm in Coastal Morocco », in *2024 ASU International Conference in Emerging Technologies for Sustainability and Intelligent Systems (ICETISIS)*, janv. 2024, p. 894-898. doi: 10.1109/ICETISIS61505.2024.10459614.
- [2] M. Dhanaraju, P. Chenniappan, K. Ramalingam, S. Pazhanivelan, et R. Kaliaperumal, « Smart Farming: Internet of Things (IoT)-Based Sustainable Agriculture », *Agriculture*, vol. 12, n° 10, Art. n° 10, oct. 2022, doi: 10.3390/agriculture12101745.
- [3] F. J. Pierce et P. Nowak, « Aspects of Precision Agriculture », in *Advances in Agronomy*, vol. 67, D. L. Sparks, Éd., Academic Press, 1999, p. 1-85. doi: 10.1016/S0065-2113(08)60513-1.
- [4] B. Abdeljabar et E. A. Abdellah, « Precision agriculture: Concepts and simple approaches for managing spatial variability in soils and crops », . *p.*, 2021.
- [5] Fayçal Ismaili « L'agriculture de précision made in OCP », *Le 360 Français*. Consulté le: 3 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.le360.ma/economie/lagriculture-de-precision-made-in-ocp-187163/>
- [6] A. Morchid, R. Jebabra, R. E. Alami, M. Charqi, et B. Boukili, « Smart Agriculture for Sustainability: The Implementation of Smart Irrigation Using Real-Time Embedded System Technology », in *2024 4th International Conference on Innovative Research in Applied Science, Engineering and Technology (IRASET)*, mai 2024, p. 1-6. doi: 10.1109/IRASET60544.2024.10548972.
- [7] Anyou Xie, Q. Zhou, L. Fu, L. Zhan, et W. Wu, « From Lab to Field: Advancements and Applications of On-The-Go Soil Sensors for Real-Time Monitoring », *Eurasian Soil Sc.*, juill. 2024, doi: 10.1134/S1064229324601124.
- [8] R. Ed-daoudi, A. Alaoui, B. Ettaki, et J. Zerouaoui, « A Predictive Approach to Improving Agricultural Productivity in Morocco through Crop Recommendations », *IJACSA*, vol. 14, n° 3, 2023, doi: 10.14569/IJACSA.2023.0140322.

- [9] L. Bouhachlaf, O. Benslimane, et S. El Hajjaji, « Monitoring soil elements for irrigation management using Internet of Things (IoT) sensors », *World Water Policy*, vol. 9, n° 4, p. 756-766, 2023, doi: 10.1002/wwp2.12151.
- [10] H. B. Meena, R. P. Sharma, et U. S. Rawat, « Status of Macro- and Micronutrients in Some Soils of Tonk District of Rajasthan ».
- [11] O. Benslimane *et al.*, « Nitrate measurement of Moroccan soil through Ion Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) », *Measurement: Sensors*, vol. 29, p. 100879, oct. 2023, doi: 10.1016/j.measen.2023.100879.
- [12] Kertolli, E., Prosperi, P., Harbouze, R. *et al.* The water–energy–food–ecosystem nexus in North Africa dryland farming: a multi-criteria analysis of climate-resilient innovations in Morocco. *Agric Econ* **12**, 34 (2024). <https://doi.org/10.1186/s40100-024-00327-5>
- [13] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, et M. V. B. Zanoni, « Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 14, n° 2, p. 159-173, avr. 2003, doi: 10.1590/S0103-50532003000200003.
- [14] Md. A. Ali, L. Dong, J. Dhau, A. Khosla, et A. Kaushik, « Perspective— Electrochemical Sensors for Soil Quality Assessment », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 3, p. 037550, janv. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab69fe.
- [15] M. Shojaei Baghini, A. Vilouras, M. Douthwaite, P. Georgiou, et R. Dahiya, « Ultra-thin ISFET-based sensing systems », *Electrochemical Science Advances*, vol. 2, n° 6, p. e2100202, 2022, doi: 10.1002/elsa.202100202.
- [16] D. Harinath, A. Patil, M. Bandi, A. Raju, M. Murthy, et D. Spandana, « Smart Farming System -An Efficient technique by Predicting Agriculture Yields Based on Machine Learning », *Technische Sicherheit*, vol. 24, p. 7, déc. 2024.
- [17] M. Padhiary et R. Kumar, « Enhancing Agriculture Through AI Vision and Machine Learning: The Evolution of Smart Farming », in *Advancements in Intelligent Process Automation*, IGI Global Scientific Publishing, 2025, p. 295-324. doi: 10.4018/979-8-3693-5380-6.ch012.
- [18] Hayo, L., & Hasegawa, H. (2024). Enhancing emission reductions in South African agriculture: The crucial role of carbon credits in incentivizing climate-smart farming practices. *Sustainable Futures*, **8**, 100260. <https://doi.org/10.1016/j.sftr.2024.100260>

- [19] M. Bashiru, M. Ouedraogo, A. Ouedraogo, et P. Läderach, « Smart Farming Technologies for Sustainable Agriculture: A Review of the Promotion and Adoption Strategies by Smallholders in Sub-Saharan Africa », *Sustainability*, vol. 16, n° 11, Art. n° 11, janv. 2024, doi: 10.3390/su16114817.
- [20] R. Kombat, P. Sarfatti, et O. A. Fatunbi, « A Review of Climate-Smart Agriculture Technology Adoption by Farming Households in Sub-Saharan Africa », *Sustainability*, vol. 13, n° 21, Art. n° 21, janv. 2021, doi: 10.3390/su132112130.
- [21] P. Chavula et B. Turyasingura, « Land Tenurial System Influence among Smallholder Farmers' Climate Smart Agriculture Technologies Adoption, Sub-Sahara Africa: A Review Paper », *IJFSA*, vol. 6, n° 1, p. 8-16, janv. 2022, doi: 10.26855/ijfsa.2022.03.003.
- [22] Lowery, B., Hickey, W. J., & Lal, R. Soil Water Parameters and Soil Quality. 143-155. <https://doi.org/10.2136/sssaspecpub49.c8>
- [23] S. Rząsa et W. Owczarzak, « METHODS FOR THE GRANULOMETRIC ANALYSIS OF SOIL FOR SCIENCE AND PRACTICE », *Polish Journal of Soil Science*, vol. 46, n° 1, Art. n° 1, juill. 2015, doi: 10.17951/pjss.2013.46.1.1.
- [24] D. Hillel, « Soil Physics », in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, 2003, p. 77-97. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00936-4.
- [25] J. Lipiec, J. Kuś, A. Stowińska-Jurkiewicz, et A. Nosalewicz, « Soil porosity and water infiltration as influenced by tillage methods », *Soil and Tillage Research*, vol. 89, n° 2, p. 210-220, sept. 2006, doi: 10.1016/j.still.2005.07.012.
- [26] A. F. Elhakim, « Estimation of soil permeability », *Alexandria Engineering Journal*, vol. 55, n° 3, p. 2631-2638, sept. 2016, doi: 10.1016/j.aej.2016.07.034.
- [27] Y. Yang et A. C. Aplin, « A permeability–porosity relationship for mudstones », *Marine and Petroleum Geology*, vol. 27, n° 8, p. 1692-1697, sept. 2010, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2009.07.001.
- [28] S. Revaillet, C. Pouget, G. Alvarez, et S. Fontaine, « Mesurer la capacité de rétention en eau d'un sol par centrifugation : une méthode fiable, facile et rapide à mettre en œuvre dans un laboratoire », *Cahier des Techniques de l'INRA*, vol. 107, p. 17-44, oct. 2021.

- [29] K. W. Ayres, R. G. Button, et E. D. Jong, « SOIL MORPHOLOGY AND SOIL PHYSICAL PROPERTIES. I. SOIL AERATION », *Can. J. Soil. Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 311-321, oct. 1972, doi: 10.4141/cjss72-043.
- [30] M. D. Novak, « Soil Temperature », in *Agronomy Monographs*, J. L. Hatfield et J. M. Baker, Éd., Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 2015, p. 105-129. doi: 10.2134/agronmonogr47.c6.
- [31] R. J. Probert, « The role of temperature in the regulation of seed dormancy and germination. », in *Seeds: the ecology of regeneration in plant communities*, in CABI Books. , 2000, p. 261-292. doi: 10.1079/9780851994321.0261.
- [32] Q. Luo, « Temperature thresholds and crop production: a review », *Climatic Change*, vol. 109, n° 3, p. 583-598, déc. 2011, doi: 10.1007/s10584-011-0028-6.
- [33] B. M. Onwuka « Effects of soil temperature on some soil properties and plant growth », vol. Volume 8, n° Issue 1, janv. 2018, doi: 10.15406/apar.2018.08.00288.
- [34] I. U. Chiemeka, « Soil Temperature Profile at Uturu, Nigeria. », . *Number*, vol. 11, n° 1, 2010.
- [35] M. Walser, D. S. Mathis, R. Köchli, et B. Stierli, « Le sol forestier vit – diversité et fonctions des organismes vivants du sol », *Not. prat.*, 2018.
- [36] R. Chaussod, « La qualité biologique des sols », *Étude et Gestion des Sols*, 1996.
- [37] N. Maire, « Évaluation de la vie microbienne dans les sols par un système d'analyses biochimiques standardisé », *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 19, n° 5, p. 491-500, janv. 1987, doi: 10.1016/0038-0717(87)90090-3.
- [38] S. E. Obalum, G. U. Chibuike, S. Peth, et Y. Ouyang, « Soil organic matter as sole indicator of soil degradation », *Environ Monit Assess*, vol. 189, n° 4, p. 176, mars 2017, doi: 10.1007/s10661-017-5881-y.
- [39] C. Grosbellet, « Evolution et effets sur la structuration du sol de la matière organique apportée en grande quantité ».
- [40] S. Kribi, « Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage », These de doctorat, Lyon, INSA, 2005. Consulté le: 10 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2005ISAL0064>
- [41] J. R. Postgate, *Nitrogen Fixation*. Cambridge University Press, 1998.

- [42] D. Neina, « The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation », *Applied and Environmental Soil Science*, vol. 2019, n° 1, p. 5794869, 2019, doi: 10.1155/2019/5794869.
- [43] K. Kumada, *Chemistry of Soil Organic Matter*. Elsevier, 1988.
- [44] R. Lal, « Challenges and opportunities in soil organic matter research », *European J Soil Science*, vol. 60, n° 2, p. 158-169, avr. 2009, doi: 10.1111/j.1365-2389.2008.01114.x.
- [45] C. J. Schollenberger, « DETERMINATION OF SOIL ORGANIC MATTER », *Soil Science*, vol. 59, n° 1, p. 53, janv. 1945.
- [46] J. D. Rhoades, « Cation Exchange Capacity », in *Agronomy Monographs*, 1^{re} éd., vol. 9, A. L. Page, Éd., Wiley, 1982, p. 149-157. doi: 10.2134/agronmonogr9.2.2ed.c8.
- [47] H. Ciesielski, T. Sterckeman, M. Santerne, et J. Willery, « A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils », *Agronomie*, vol. 17, n° 1, p. 9-16, 1997.
- [48] H. U. Rehman, M. Knadel, L. W. de Jonge, P. Moldrup, M. H. Greve, et E. Arthur, « Comparison of Cation Exchange Capacity Estimated from Vis-NIR Spectral Reflectance Data and a Pedotransfer Function », *Vadose Zone Journal*, vol. 18, n° 1, p. 180192, 2019, doi: 10.2136/vzj2018.10.0192.
- [49] R. W. Heiniger, R. G. McBride, et D. E. Clay, « Using Soil Electrical Conductivity to Improve Nutrient Management », *Agronomy Journal*, vol. 95, n° 3, p. 508-519, mai 2003, doi: 10.2134/agronj2003.5080.
- [50] E. Oumri, « Etude expérimentale de la conductivité électrique globale des sols : application à l'estimation de leur salinité ».
- [51] P. Iori, R. B. D. Silva, M. D. S. D. Junior, R. Nakamura, et L. C. Ferreira De Almeida, « Soil quality analysis in riparian areas for soil and water resource management », *Archives of Agronomy and Soil Science*, vol. 66, n° 5, p. 572-585, avr. 2020, doi: 10.1080/03650340.2019.1630822.
- [52] P. D. Badiane, « Evaluation de l'effet de la carence du sol en macronutriments (N, P, K) sur la croissance et le rendement de Zea mays. L à Sédhiou (Séfa) », 2020, Consulté le: 15 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <http://rivieresdusud.uasz.sn/xmlui/handle/123456789/881>

- [53] B. Wen *et al.*, « Effects of nitrate deficiency on nitrate assimilation and chlorophyll synthesis of detached apple leaves », *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 142, p. 363-371, sept. 2019, doi: 10.1016/j.plaphy.2019.07.007.
- [54] A. Munodawafa, « Assessing nutrient losses with soil erosion under different tillage systems and their implications on water quality », *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, vol. 32, n° 15, p. 1135-1140, janv. 2007, doi: 10.1016/j.pce.2007.07.033.
- [55] Y. Tang, X. Sun, C. Hu, Q. Tan, et X. Zhao, « Genotypic differences in nitrate uptake, translocation and assimilation of two Chinese cabbage cultivars [*Brassica campestris* L. ssp. *Chinensis* (L.)] », *Plant Physiol Biochem*, vol. 70, p. 14-20, sept. 2013, doi: 10.1016/j.plaphy.2013.04.027.
- [56] D. Robinson, D. J. Linehan, et S. Caul, « What limits nitrate uptake from soil? », *Plant Cell & Environment*, vol. 14, n° 1, p. 77-85, janv. 1991, doi: 10.1111/j.1365-3040.1991.tb01373.x.
- [57] I. C. R. Holford, « Soil phosphorus: its measurement, and its uptake by plants », *Soil Res.*, vol. 35, n° 2, p. 227-240, 1997, doi: 10.1071/s96047.
- [58] S. Larsen, « Soil Phosphorus », in *Advances in Agronomy*, vol. 19, Elsevier, 1967, p. 151-210. doi: 10.1016/S0065-2113(08)60735-X.
- [59] J. Rasoarahona, « « SYSTEME DE CULTURE A ROTATION VOANDZOU – RIZ PLUVIAL (ORYZA SATIVA) SUR LES HAUTES TERRES DE MADAGASCAR. ROLE DU VOANDZOU (VIGNA SUBTERRANEA) » SUR LA BIODISPONIBILITE DU PHOSPHORE DANS LES FERRALSOLS », p. 186.
- [60] D. E. Kaiser, « Potassium for crop production ». [En ligne]. Disponible sur: <https://extension.umn.edu/phosphorus-and-potassium/potassium-crop-production>
- [61] K. Prajapati, « THE IMPORTANCE OF POTASSIUM IN PLANT GROWTH – A REVIEW », *Indian Journal of Plant Sciences*, vol. 1, p. 177-186, juill. 2012.
- [62] M. Lalitha et M. Dhakshinamoorthy, « Forms of soil potassium-A review », *Agri. Rev.*, vol. 35, n° 1, p. 64, 2014, doi: 10.5958/j.0976-0741.35.1.008.
- [63] L. Oldham, « Secondary Plant Nutrients: Calcium, Magnesium, and Sulfur ».

- [64] U. C. Gupta, K. Wu, et S. Liang, « Micronutrients in Soils, Crops, and Livestock », *Earth Science Frontiers*, vol. 15, n° 5, p. 110-125, sept. 2008, doi: 10.1016/S1872-5791(09)60003-8.
- [65] Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et de l'Agroentreprise, « Échantillonnage et analyse de sol dans le cadre de la gestion des éléments nutritifs ». Consulté le: 2 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.omafra.gov.on.ca/french/engineer/facts/06-032.htm>
- [66] M. Pellet et L. Laville-Timsit, « Échantillonnage de sols pour caractérisation d' une pollution : guide méthodologique », p. 79.
- [67] M. Pansu, J. Gautheyrou, et J.-Y. Loyer, « L'analyse du sol : échantillonnage, instrumentation et contrôle ».
- [68] « Cahier 5 - Échantillonnage des sols ».
- [69] A. Chatterjee et R. Lal, « On farm assessment of tillage impact on soil carbon and associated soil quality parameters », *Soil and Tillage Research*, vol. 104, n° 2, p. 270-277, juill. 2009, doi: 10.1016/j.still.2009.03.006.
- [70] H. K. S. Ph. Begemann, « The delft continuous soilsampler », *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, vol. 10, n° 1, p. 35-37, déc. 1974, doi: 10.1007/BF02634629.
- [71] Y. Paillet, N. Cassagne, L. Cecillon, et J. J. Brun, « Forest Focus : test de nouvelles méthodes d'échantillonnage et de cartographie des formes d'humus forestier et des propriétés du sol - Rapport scientifique, Juin 2007 », 2007, Consulté le: 21 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://agris.fao.org/search/en/providers/122439/records/647471f879cbb2c2c1b215b7>
- [72] J. Singh, S. Singh, et A. P. Vig, « Extraction of earthworm from soil by different sampling methods: a review », *Environ Dev Sustain*, vol. 18, n° 6, p. 1521-1539, déc. 2016, doi: 10.1007/s10668-015-9703-5.
- [73] P. Randolph *et al.*, « Effect of biochars produced from solid organic municipal waste on soil quality parameters », *Journal of Environmental Management*, vol. 192, p. 271-280, mai 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.01.061.
- [74] L. E. Allison *et al.*, « United States Salinity Laboratory Staff », p. 166, 2006.

- [75] D. A. Hanks, B. L. Webb, et V. D. Jolley, « A comparison of hot water extraction to standard extraction methods for nitrate, potassium, phosphorus, and sulfate in arid-zone soils », *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 28, n° 15-16, p. 1393-1402, sept. 1997, doi: 10.1080/00103629709369882.
- [76] K. Li et al., « Comparison of Factors Affecting Soil Nitrate Nitrogen and Ammonium Nitrogen Extraction », *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 43, n° 3, p. 571-588, févr. 2012, doi: 10.1080/00103624.2012.639108.
- [77] V. J. G. Houba, E. J. M. Temminghoff, G. A. Gaikhorst, et W. van Vark, « Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent », *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 31, n° 9-10, p. 1299-1396, mai 2000, doi: 10.1080/00103620009370514.
- [78] W. van Lierop, « Sol nitrate determination using the kelowna multiple element extractant », *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 17, n° 12, p. 1311-1329, déc. 1986, doi: 10.1080/00103628609367792.
- [79] H.-J. Kim, J. W. Hummel, et S. J. Birrell, « Evaluation of Nitrate and Potassium Ion-Selective Membranes for Soil Macronutrient Sensing », vol. 49, p. 12, 2006.
- [80] R. Wuenscher, H. Unterfrauner, R. Peticzka, et F. Zehetner, « A comparison of 14 soil phosphorus extraction methods applied to 50 agricultural soils from Central Europe », *Plant Soil Environ.*, vol. 61, n° No. 2, p. 86-96, juin 2016, doi: 10.17221/932/2014-PSE.
- [81] H.-J. Kim, K. A. Sudduth, et J. W. Hummel, « Soil macronutrient sensing for precision agriculture », *J. Environ. Monit.*, vol. 11, n° 10, p. 1810, 2009, doi: 10.1039/b906634a.
- [82] Bundesgütegemeinschaft Kompost, Éd., *Methods book for the analysis of compost: in addition with the results of the parallel interlaboratory test 1993; [translation of the 3rd supplemented and revised edition, November, 1994].* in Kompost-Information, no. 230. Stuttgart: Abfall Now e.V. Publ. House, 1994.
- [83] E. Salomon, « Extraction of soil potassium with 0.01M calcium chloride compared to official Swedish methods », *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 29, n° 19-20, p. 2841-2854, nov. 1998, doi: 10.1080/00103629809370159.
- [84] G. Archbold, C. Parra, H. Carrillo, et A. M. Mouazen, « Towards the implementation of ISFET sensors for in-situ and real-time chemical analyses in soils: A practical

- review », *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 209, p. 107828, juin 2023, doi: 10.1016/j.compag.2023.107828.
- [85] C. Jimenez-Jorquera, J. Orozco, et A. Baldi, « ISFET Based Microsensors for Environmental Monitoring », *Sensors (Basel)*, vol. 10, n° 1, p. 61-83, déc. 2009, doi: 10.3390/s100100061.
- [86] G. Bazongo, K. Traore, P. Bazongo, A. Traore, A. Kabre, et M. Hien, « Influence des parcs à karité (*Vitellaria paradoxa* » C.F. Gaertn) sur les propriétés chimiques des sols : cas de la Région du Centre Sud du Burkina Faso », *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 18, n° 3, Art. n° 3, sept. 2024, doi: 10.4314/ijbcs.v18i3.7.
- [87] R. A. Isaac et J. D. Kerber, « Atomic Absorption and Flame Photometry: Techniques and Uses in Soil, Plant, and Water Analysis », in *Instrumental Methods for Analysis of Soils and Plant Tissue*, L. M. Walsh, Éd., Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2015, p. 17-37. doi: 10.2136/1971.instrumentalmethods.c2.
- [88] L. O. Torres-Dorante, N. Claassen, B. Steingrobe, et H. Olf, « Polyphosphate determination in calcium acetate–lactate (CAL) extracts by an indirect colorimetric method », *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, vol. 167, n° 6, p. 701-703, déc. 2004, doi: 10.1002/jpln.200420452.
- [89] R. S. Houk et J. J. Thompson, « Inductively coupled plasma mass spectrometry », *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 7, n° 4, p. 425-461, juill. 1988, doi: 10.1002/mas.1280070404.
- [90] F. V. Staden, « ANALYTICAL CONTINUOUS FLOW SYSTEMS. WHERE TWO WORLDS COLLIDE! FROM GRAVIMETRY AND TEST TUBES TO FLOW SYSTEMS TO FIA TO SIA TO PAT AND FROM ORSAT TO CONTROL ROOM TO PAT TO TAP ».
- [91] S. Milin, « Comparaison de deux méthodes spectrophotométriques de dosage de l'acide phosphorique. Application à des sols et des végétaux », *Cahier des Techniques de l'INRA*, vol. 77, p. 15 p., 2012.
- [92] Wakchaure, M., & Patle, B. K. (2024, June). Contribution of robotics in smart farming: A review. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2565, No. 1). AIP Publishing.
- [93] M. S. Farooq, S. Riaz, A. Abid, T. Umer, et Y. B. Zikria, « Role of IoT Technology in Agriculture: A Systematic Literature Review », *Electronics*, vol. 9, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.3390/electronics9020319.

- [94] S. Rudrakar et P. Rughani, « IoT based Agriculture (Ag-IoT): A detailed study on Architecture, Security and Forensics », *Information Processing in Agriculture*, vol. 11, n° 4, p. 524-541, déc. 2024, doi: 10.1016/j.inpa.2023.09.002.
- [95] Rudrakar, S., & Rughani, P. (2024). IoT based Agriculture (Ag-IoT): A detailed study on Architecture, Security and Forensics. *Information Processing in Agriculture*, 11(4), 524-541. <https://doi.org/10.1016/j.inpa.2023.09.002>
- [96] T. R. Ashwini, M. P. Potdar, S. Sivarajan, et M. S. Odabas, « Transforming Agriculture with Smart Farming: A Comprehensive Review of Agriculture Robots for Research Applications », in *Intelligent Robots and Drones for Precision Agriculture*, S. Balasubramanian, G. Natarajan, et P. R. Chelliah, Éd., Cham: Springer Nature Switzerland, 2024, p. 45-61. doi: 10.1007/978-3-031-51195-0_3.
- [97] N. A. Badaluddin, S. I. Khalit, N. A. Badaluddin, N. Saibani, et R. Haqem, « Introduction to Drone Technology for Agriculture Purposes: A Brief Review », *Biological Agriculture and Horticulture*, vol. 4, p. 13-23, août 2020, doi: 10.5281/zenodo.4040897.
- [98] C. Li et B. Niu, « Design of smart agriculture based on big data and Internet of things », *International Journal of Distributed Sensor Networks*, vol. 16, n° 5, p. 1550147720917065, mai 2020, doi: 10.1177/1550147720917065.
- [99] I. Keddouche, S. Benammar « L'agriculture de précision : Comment l'intelligence artificielle (IA) a révolutionné l'irrigation des cultures ? » Consulté le: 20 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://dspace.univ-bba.dz/items/eeefa505-f641-4856-bcc2-830488c7e2f1>
- [100] K. Chachei, « Greenhouse gas emissions in the Indian agriculture sector and mitigation by best management practices and smart farming technologies—a review », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 31, n° 32, p. 44489-44510, juill. 2024, doi: 10.1007/s11356-024-33975-7.
- [101] H. T. Bui *et al.*, « Agriculture 4.0 and beyond: Evaluating cyber threat intelligence sources and techniques in smart farming ecosystems », *Computers & Security*, vol. 140, p. 103754, mai 2024, doi: 10.1016/j.cose.2024.103754.
- [102] H. Louati, « Mise au point de méthodes alternatives rapides, in situ, d'analyse de contaminants organiques dans des sols pollués », These de doctorat, Aix-Marseille,

2021. Consulté le: 20 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2021AIXM0210>
- [103] M. Diop, « Estimation du yield gap et cartographie des niveaux d'intensification par télédétection et méthodes de machine learning », thesis, Université de Rennes 2, 2024. Consulté le: 20 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://agritrop.cirad.fr/610459/>
- [104] R. Reda *et al.*, « Comparing CalReg performance with other multivariate methods for estimating selected soil properties from Moroccan agricultural regions using NIR spectroscopy », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 211, p. 104277, avr. 2021, doi: 10.1016/j.chemolab.2021.104277.
- [105] L. Boudhar, « Conception d'un système de capteur pour l'analyse des propriétés physico-mécanique du sol en temps réel », Thesis, 2018. Consulté le: 10 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: <http://localhost:8080/xmlui/handle/123456789/2188>
- [106] M. Kundu, P. Krishnan, R. K. Kotnala, et G. Sumana, « Recent developments in biosensors to combat agricultural challenges and their future prospects », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 88, p. 157-178, juin 2019, doi: 10.1016/j.tifs.2019.03.024.
- [107] P. Thiébeau et I. Bertrand, « Mesure de l'humidité du sol en continu en sols caillouteux à l'aide de capteurs capacitifs », *Cahier des Techniques de l'INRA*, vol. 87, p. 1-17, sept. 2016.
- [108] M. Leroy, « La mesure au sol de la température et des précipitations », *La Météorologie*, vol. 2002, n° 39, p. 52-56, doi: 10.4267/2042/36247.
- [109] « Les capteurs électrochimiques et biochimiques ».
- [110] E. Mathieu-Scheers, « Développement de capteur électrochimique pour la détection de micropolluants prioritaires ».
- [111] A. T. Mai, « Développement de biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection de polluants organiques en phase aqueuse », phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2004. Consulté le: 3 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00007508>
- [112] Q. Xu, Y. Pan, W. Li, et Z. Yang, « 6 - Amperometric sensors », in *Fundamentals of Sensor Technology*, A. Barhoum et Z. Altintas, Éd., in Woodhead Publishing Series

- in *Electronic and Optical Materials*. , Woodhead Publishing, 2023, p. 123-145. doi: 10.1016/B978-0-323-88431-0.00007-7.
- [113] M. S. Mokhtar, « Devant le jury composé de »:.
- [114] F. Marken, A. Neudeck, et A. M. Bond, « Cyclic Voltammetry », in *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, F. Scholz, A. M. Bond, R. G. Compton, D. A. Fiedler, G. Inzelt, H. Kahlert, Š. Komorsky-Lovrić, H. Lohse, M. Lovrić, F. Marken, A. Neudeck, U. Retter, F. Scholz, et Z. Stojek, Éd., Berlin, Heidelberg: Springer, 2010, p. 57-106. doi: 10.1007/978-3-642-02915-8_4.
- [115] E. Bakker et M. Telting-Diaz, « Electrochemical Sensors », *Anal. Chem.*, vol. 74, n° 12, p. 2781-2800, juin 2002, doi: 10.1021/ac0202278.
- [116] I. Mazerie, « Développement de capteurs électrochimiques basés sur de la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes », phdthesis, Université de Rennes, 2016. Consulté le: 5 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01660122>
- [117] P. Fabry, « Concepts de base sur les capteurs électrochimiques ».
- [118] M. A. Arnold et M. E. Meyerhoff, « Ion-selective electrodes », *Anal. Chem.*, vol. 56, n° 5, p. 20-48, avr. 1984, doi: 10.1021/ac00269a003.
- [119] P. Bergveld, « Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 88, n° 1, p. 1-20, janv. 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00301-5.
- [120] *Modern Electrochemistry 2A*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002. doi: 10.1007/b113922.
- [121] M. Aditya et K. S. Rao, « Design and Performance Analysis of Advanced MOSFET Structures », *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 23, n° 3, p. 219-227, juin 2022, doi: 10.1007/s42341-021-00338-9.
- [122] W. M. Siu et R. S. C. Cobbold, « Basic properties of the electrolyte—SiO₂ —Si system: Physical and theoretical aspects », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 26, n° 11, p. 1805-1815, nov. 1979, doi: 10.1109/T-ED.1979.19690.
- [123] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/b136378.

- [124] A. Van Den Berg, P. Bergveld, D. N. Reinhoudt, et E. J. Sudhölter, « Sensitivity control of ISFETs by chemical surface modification », *Sensors and Actuators*, vol. 8, n° 2, p. 129-148, oct. 1985, doi: 10.1016/0250-6874(85)87010-4.
- [125] H. Abe, M. Esashi, et T. Matsuo, « ISFET's using inorganic gate thin films », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 26, n° 12, p. 1939-1944, déc. 1979, doi: 10.1109/T-ED.1979.19799.
- [126] T. Matsuo et K. D. Wise, « An Integrated Field-Effect Electrode for Biopotential Recording », *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. BME-21, n° 6, p. 485-487, nov. 1974, doi: 10.1109/TBME.1974.324338.
- [127] R. E. G. Van Hal, J. C. T. Eijkel, et P. Bergveld, « A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 24, n° 1-3, p. 201-205, mars 1995, doi: 10.1016/0925-4005(95)85043-0.
- [128] G. Inzelt, A. Lewenstam, et F. Scholz, Éd., *Handbook of Reference Electrodes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-36188-3.
- [129] S. Bermejo, « Models of response in mixed-ion solutions for ion-sensitive field-effect transistors », 2013, p. 201-247. doi: 10.5643/9781606505984/ch6.
- [130] M. Joly, « Conception d'un système d'analyse multi-capteur ISFET pour la surveillance in-situ de l'azote minéral. Application à la culture du blé dur », p. 185.
- [131] A. Cazalé, « Développement de microcapteurs chimiques intégrés pour la détection de l'ion sodium en phase liquide: application au suivi du stress physiologique », p. 241.
- [132] M. L. Gouzy, « Développement d'interfaces adaptées aux analyses biochimiques et biologiques. Application aux capteurs chimiques CHEMFETs », juin 2004.
- [133] P. Liatsi, « Etude et mise au point de nouvelles électrodes sélectives aux ions par couplage des techniques électrochimiques et gravimétriques. ».
- [134] S. Levitchev, A. Smirnova, A. Bratov, et Y. Vlasov, « Electrochemical properties of photocurable membranes for all-solid-state chemical sensors », *Fresenius J Anal Chem*, vol. 361, n° 3, p. 252-254, juin 1998, doi: 10.1007/s002160050874.
- [135] M. Joly, M. Marlet, C. Durieu, C. Bene, J. Launay, et P. Temple-Boyer, « Study of chemical field effect transistors for the detection of ammonium and nitrate ions in

- liquid and soil phases », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 351, p. 130949, janv. 2022, doi: 10.1016/j.snb.2021.130949.
- [136] F. Farnoush, R. G. Mohammad, D. Rassoul, et N. Parviz, «The fabrication of potentiometric membrane sensors and their applications », *Afr. J. Biotechnol.*, vol. 6, n° 25, p. 2960-2987, déc. 2007, doi: 10.5897/AJB2007.000-2464.
- [137] P. Bühlmann, E. Pretsch, et E. Bakker, « Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors », *Chem. Rev.*, vol. 98, n° 4, p. 1593-1688, juin 1998, doi: 10.1021/cr970113+.
- [138] S. Suman et R. Singh, « Anion selective electrodes: A brief compilation », *Microchemical Journal*, vol. 149, p. 104045, sept. 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.104045.
- [139] J. Gallardo, S. Alegret, et M. Del Valle, « A flow-injection electronic tongue based on potentiometric sensors for the determination of nitrate in the presence of chloride », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 101, n° 1-2, p. 72-80, juin 2004, doi: 10.1016/j.snb.2004.02.027.
- [140] A. Ivanova et K. Mikhelson, « Electrochemical Properties of Nitrate-Selective Electrodes: The Dependence of Resistance on the Solution Concentration », *Sensors*, vol. 18, p. 2062, juin 2018, doi: 10.3390/s18072062.
- [141] A. Figoli *et al.*, « Towards non-toxic solvents for membrane preparation: a review », *Green Chem.*, vol. 16, n° 9, p. 4034-4059, août 2014, doi: 10.1039/C4GC00613E.
- [142] I. A. Neacșu, A. I. Nicoară, O. R. Vasile, et B. Ș. Vasile, « Chapter 9 - Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering », in *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*, A. M. Grumezescu, Éd., William Andrew Publishing, 2016, p. 271-295. doi: 10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2.
- [143] S. Obregón et V. Glez, « Photocatalytic TiO₂ thin films and coatings prepared by sol-gel processing: a brief review », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 102, avr. 2022, doi: 10.1007/s10971-021-05628-5.
- [144] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, et R. G. Compton, « A mini-review: How reliable is the drop casting technique? », *Electrochemistry Communications*, vol. 121, p. 106867, déc. 2020, doi: 10.1016/j.elecom.2020.106867.

- [145] F. Aziz et A. F. Ismail, « Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 39, p. 416-425, nov. 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.05.019.
- [146] S. Liu, X. Zhang, L. Zhang, et W. Xie, « Ultrasonic spray coating polymer and small molecular organic film for organic light-emitting devices », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 37042, nov. 2016, doi: 10.1038/srep37042.
- [147] W. Stillwell, « Chapter 19 - Membrane Transport », in *An Introduction to Biological Membranes (Second Edition)*, W. Stillwell, Éd., Elsevier, 2016, p. 423-451. doi: 10.1016/B978-0-444-63772-7.00019-1.
- [148] T. Luo, S. Abdu, et M. Wessling, « Selectivity of ion exchange membranes: A review », *Journal of Membrane Science*, vol. 555, p. 429-454, juin 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2018.03.051.
- [149] S. Martinoia, G. Massobrio, et L. Lorenzelli, « Modeling ISFET microsensor and ISFET-based microsystems: a review », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 105, n° 1, p. 14-27, févr. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.02.046.
- [150] Y. Hong, S.-O. Chung, J. Park, et Y. Hong, « Portable Soil pH Sensor Using ISFET Electrode », vol. 20, n° 1, p. 49-57, mars 2022, doi: 10.6109/jicce.2022.20.1.49.
- [151] S. Birrell et J. HUMMEL, « Multi-sensor ISFET system for soil analysis », *Proceedings of the First European Conference on Precision Agriculture*, janv. 1997.
- [152] « Ion-selective field-effect transistors (ISFETs) », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, août 1987, doi: 10.1098/rstb.1987.0015.
- [153] S. Bermejo, C. Jutten, et J. Cabestany, « ISFET source separation: Foundations and techniques », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, n° 1, p. 222-233, janv. 2006, doi: 10.1016/j.snb.2005.02.050.
- [154] P. Woias, L. Meixner, D. Amandi, et M. Schönberger, « Modelling the short-time response of ISFET sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 24, n° 1, p. 211-217, mars 1995, doi: 10.1016/0925-4005(95)85045-7.
- [155] Y. Ito, « Stability of ISFET and its new measurement protocol », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, n° 1, p. 53-55, juill. 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00443-8.

- [156] J.-L. Chiang, S.-S. Jan, J.-C. Chou, et Y.-C. Chen, « Study on the temperature effect, hysteresis and drift of pH-ISFET devices based on amorphous tungsten oxide », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 76, n° 1, p. 624-628, juin 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00657-8.
- [157] O. Benslimane *et al.*, « Evaluation of Soil Potassium Using Miniaturized Electrochemical Sensors », *Ecol. Eng. Environ. Technol.*, vol. 25, n° 10, p. 206-215, 2024, doi: 10.12912/27197050/191781.
- [158] D. A. Skoog et D. M. West, *Chimie analytique*. De Boeck Supérieur, 2015.
- [159] S. J. Birrell et J. W. Hummel, « Multi-ISFET Sensors for Soil Nitrate Analysis », in *ASA, CSSA, and SSSA Books*, P. C. Robert, R. H. Rust, et W. E. Larson, Éd., Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2015, p. 349-349. doi: 10.2134/1993.soilspecificcrop.c30.
- [160] S. J. Birrell et J. W. Hummel, « Real-time multi ISFET/FIA soil analysis system with automatic sample extraction », *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 32, n° 1, p. 45-67, juill. 2001, doi: 10.1016/S0168-1699(01)00159-4.
- [161] J. Artigas *et al.*, « Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis », *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 31, n° 3, p. 281-293, mai 2001, doi: 10.1016/S0168-1699(00)00187-3.
- [162] N. Bhagat, Dr. V. Mishra, et Dr. S. Srivastava, « Application of ion sensitive field effect transistor (ISFET) for the analysis of soil pH, nitrate and available potassium », *Int. J. Chem. Stud.*, vol. 8, n° 6, p. 613-618, nov. 2020, doi: 10.22271/chemi.2020.v8.i6i.10840.
- [163] P. G. Sutton, J. Braven, L. Ebdon, et D. Scholefield, « Development of a sensitive nitrate-selective electrode for on-site use in fresh waters », *Analyst*, vol. 124, n° 6, p. 877-882, janv. 1999, doi: 10.1039/A901241I.
- [164] Th. H. Gieling, G. van Straten, H. J. J. Janssen, et H. Wouters, « ISE and Chemfet sensors in greenhouse cultivation », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 105, n° 1, p. 74-80, févr. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.02.045.
- [165] V. Riedel, S. Hinck, E. Peiter, et A. Ruckelshausen, « Concept and Realisation of ISFET-Based Measurement Modules for Infield Soil Nutrient Analysis and

- Hydroponic Systems», *Electronics*, vol. 13, n° 13, p. 2449, juin 2024, doi: 10.3390/electronics13132449.
- [166] Male, K., & Luong, J. (1991). An FIA biosensor system for the determination of phosphate. *Biosensors and Bioelectronics*, 6(7), 581-587. [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(91\)80023-Q](https://doi.org/10.1016/0956-5663(91)80023-Q)
- [167] S. A. Glazier et M. A. Arnold, « Phosphate-selective polymer membrane electrode », *Anal. Chem.*, vol. 60, n° 22, p. 2540-2542, nov. 1988, doi: 10.1021/ac00173a024.
- [168] C. M. Carey et W. B. Riggan, « Cyclic Polyamine Ionophore for Use in a Dibasic Phosphate-Selective Electrode », *Anal. Chem.*, vol. 66, n° 21, p. 3587-3591, nov. 1994, doi: 10.1021/ac00093a009.
- [169] W. Wróblewski *et al.*, « Uranyl salophenes as ionophores for phosphate-selective electrodes », *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*, vol. 68, p. 313-318, août 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00450-0.
- [170] R. Harbouze, J.-P. Pellissier, J.-P. Rolland, et W. Khechimi, « Rapport de synthèse sur l'agriculture au Maroc », CIHEAM-IAMM, Research Report, 2019. Consulté le: 22 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/hal-02137637>
- [171] T. S. Rosenstock *et al.*, « Mesure, notification et vérification de l'agriculture intelligente face au climat: changement de perspective, changement de possibilités ? Conclusions de l'auto-évaluation nationale des besoins, systèmes et opportunités », déc. 2018, Consulté le: 5 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://hdl.handle.net/10568/99475>
- [172] O. Youssef, « L'accès aux Technologies d'Information et de Communication pour le développement agricole : Etude empirique sur les facteurs influençant l'adoption des TIC au sein des exploitations agricoles de la région Souss-Massa au Maroc », *Revue Dossiers De Recherches en Économie Et Management Des Organisations*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, juill. 2024, doi: 10.34874/PRSM.dremo-vol9iss1.1802.
- [173] « Fondation Mascir », MASclR. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mascir.com/>
- [174] I. C. van Nugteren-Osinga, E. Hoogendam, M. Bos, et W. E. van der Linden, « Impulse-response functions of several detectors used in flow-injection analysis », *Analytica Chimica Acta*, vol. 239, p. 245-255, janv. 1990, doi: 10.1016/S0003-2670(00)83858-1.

- [175] « Skalar | SAN++® Series - analyseur automatique de chimie ». Consulté le: 9 janvier 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.skalar.com/fr/analyseurs/san-analyseur-automatique-a-flux-continu>
- [176] V. Tsukor *et al.*, « Automated mobile field laboratory for on-the-go soilnutrient analysis with the ISFET multi-sensor module », in *LAND.TECHNIK AgEng 2019*, VDI Wissensforum GmbH, Éd., VDI Verlag, 2019, p. 377-382. doi: 10.51202/9783181023617-377.
- [177] B. Palan, « Design of low noise pH-ISFET microsensors and integrated suspended inductors with increased quality », phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2002. Consulté le: 20 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00003085>
- [178] ISO 11464,2006, « ISO 11464:2006 », ISO. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/03/77/37718.html>
- [179] S. Sonmez, D. Buyuktas, F. Okturen, et S. Citak, « Assessment of different soil to water ratios (1:1, 1:2.5, 1:5) in soil salinity studies », *Geoderma*, vol. 144, n° 1-2, p. 361-369, mars 2008, doi: 10.1016/j.geoderma.2007.12.005.
- [180] « Microsens SA - Mission ». Consulté le: 7 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://microsens.ch/mission.htm>
- [181] B. Sethuramasamyraja, V. I. Adamchuk, A. Dobermann, D. B. Marx, D. D. Jones, et G. E. Meyer, « Agitated soil measurement method for integrated on-the-go mapping of soil pH, potassium and nitrate contents », *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 60, n° 2, p. 212-225, mars 2008, doi: 10.1016/j.compag.2007.08.003.
- [182] A. Guerrero, S. De Neve, et A. M. Mouazen, « Chapter One - Current sensor technologies for in situ and on-line measurement of soil nitrogen for variable rate fertilization: A review », in *Advances in Agronomy*, vol. 168, D. L. Sparks, Éd., Academic Press, 2021, p. 1-38. doi: 10.1016/bs.agron.2021.02.001.