

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

العلمي والبحث العالي التعليم وزارة

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abbes Laghror-Khenchela
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE
Département de Génie industrielle



Mémoire de Master
Domaine : Science et Technique

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés/environnement

Thème

*MATRICE À EMPREINTES MOLÉCULAIRE
POUR LA DÉTECTION Du GLUCOSE*

Présenté Par :

- OUENDJELLI ABIR
- SAOUDI WEJDAN

Encadré Par:

- Dr MECHRI NACIRA

Année Universitaire :2022/2023

Remerciements

*je tiens à vous remercier infiniment "ALLAH " Ce travail de thèse a été réalisé principalement au sein de Laboratoire des Capteur, Instrumentations et Procédés (LCIP) de l'Université de Khenchela, Algérie sous la direction de Monsieur **BENOUNIS MESSAOUD** ,Professeur à la Faculté de science et technologie de l'université de Khenchela .*

Nous tenons à remercier notre enseignante de mémoire :

***Dr MECHRI NACIRA** , qui n'a pas hésité de nous apporter main forte en nous guidant avec ses précieux conseils et remarques.*

Elle nous a été d'une grande utilité et elle fait preuve d'une grande humilité, modestie et grâce à ses efforts ce modeste travail a fini par voir la lumière.

Mes remerciements s'adressent aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse. Je remercie également :

– Pr Bennounis Messaoud

– s . redjil

Nous tenons à remercier l'université Abbas Laghror -Khenchela- surtout les enseignants de génie des procédés qui ont laissé leur trace sur notre cursus universitaire

Dédicaces

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents qui ont tout fait pour

ma réussite

*A mes Parents :A mon père **Ahmed Salah saoudi** ; ma mère*

Mebaraka saoudi

*A tout la famille **SAOUDI***

*A tout mes amis : **HADJER ;KHAWLA ; AMIRA***

tout les étudiants de Sciences et Technologies

A tous ceux qui mon apporté leur aide dans la réalisation de ce

mémoire.

WEJDAN

Dédicaces

« Louange à *ALLAH*, le seul et unique »

On dédie ce travail : À mon père *ABD ELHAFIDH* et ma mère

FEDDA pour leurs Affection et Amour

À mon frère *NEDJMEDDINE* , *Med AMINE* et *DHYAEDDINE* .

À toutes ma famille *OUENDJELLI*

À mes collègues

À mes amis

À tous les étudiants de science et technologie

À tous ceux et celles qu'on aime de près comme de loin Et à tous ceux
qui me soutenu.

ABIR

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Les Capteurs Chimiques et Electrochimiques	
Introduction	3
I.1. Généralités sur les capteurs	4
I.1.1. Qu'est ce qu'un capteurs	4
I.1.2. Constitutions d'un capteurs	5
I.1.3. Grandeurs d'influence	5
I.1.4. Les différent Types de capteur	5
I.1.4.1. capteurs actifs	5
I.1.4.2. les capteurs passives	6
I.1.4.3. les capteurs intelligent	7
I.1.5. les familles des capteurs	7
I.1.5.1. capteurs TOR	8
I.1.5.2. capteurs analogiques	8
I.1.5.3. capteurs numérique	8
I.1.6. caractéristiques des capteurs	9
I.1.7. domaines d'application du capteurs	9
II.1. principe	9
II.2. type des captures électrochimiques	10
II.2.1. capteurs potentiométrique	10
II.2.1.1. électrodes rédox	10
II.2.1.2. électrodes de référence	10
II.2.1.3. électrodes spécifiques	11
II.2.2. capteurs ampédimétriques	12
II.2.3. capteurs impédimétrique	13
II.2.4. capteurs conductimétrique	13
II.3. Historique	14
II.3.1. qu'est ce qu'un biocapteur	14
II.3.2. principe de fonctionnement des biocapteurs	15
II.3.3. domaines typiques d'applications des biocapteurs	15
Coclusion	18
CHAPITRE II : Les Techniques Expérimentaux	
Introduction	20
II.1. montage électrochimique	21
II.2. les techniques utilisées	21
II.2.1. voltammétrie cyclique	21
II.2.1.1. description de la méthode	22
II.2.1.2. principe de la méthode	22
II.2.1.3. composants des techniques voltammétriques	22
II.2.1.4. avantages de la voltampérométrie cyclique	22

II.2.3. voltamètre à vague carrée	23
II.2.3.1. les avantages de la Voltampérométrie onde carrée	24
II.3. technique de l'impression de polymères à empreinte moléculaire (Mips)	25
II.3.1. historique	25
II.3.2. définition des MIPs	25
II.3.3. principe des MIPs	25
II.3.4. théorie de base sur les Mips	26
II.3.5. caractérisation des MIPs	27
Conclusion	28
CHAPITRE III : Partie Expérimentale	
III.1. les polymères conducteurs	31
III.1.1. la synthèse électrochimique de polymères conducteurs	31
III.2. la polyaniline	32
III.2.1. historique	32
III.2.2. la synthèse électrochimique de poly aniline	33
III.3. Glucose	33
III.3.1. structure chimique	33
III.4. Dispositif électrochimique	34
III.4.1. cellule électrochimique	34
III.5. Produits chimiques et biologiques utilisés	37
III.5.1 Glucose	37
III.6. protocole de nettoyage de l'électrode de travail	37
III.7. fonctionnalisation de l'électrode de carbone vitreux	39
III.7.1. électrodéposition du polymère	39
III.7.2. cratérisation par voltamètre cyclique	40
III.7.3. principe d'électropolymérisation	41
III.8. Réponse électrochimique du capteur vis-à-vis d'acide urique	42
III.9. Etude par la technique de l'empreinte moléculaire	43
III.9.1. Caractérisation par voltamètre cyclique	43
III.9.2. Caractérisation par SQW du capteur vis-à-vis de glucose	44
Conclusion	48
Conclusion générale	49
Référence bibliographique	51
Résumé, ملخص, Abstract	55

LISTE DE ABRÉVIATION

TOR :	Tout Ou Rien
EIS :	Electrochemical Impédance Spectroscopie
ENH :	Electrode Normal à Hydrogène
Kcl SAT :	L'électrode ou Calomel
CV :	La Voltampérométrie Cyclique
SWV :	Square Wave Voltammetry
MIP:	Moléculaire Imprimante Partiellement
NET :	Noir Erichrome
PAN :	Poly Aniline
PCEI :	Polymères Conducteurs Électroniques Intrinsèques
PPC :	Complexe de Pre-Polymerisation

LISTE DE FIGURES

CHAPITRE I : Les Capteurs Chimiques et Electrochimiques	
Figure (I .1.1): Definition d'un Capteur	4
Figure (I.1.4.3) : Schéma de principe d'un capteur intelligent Rosemont modèle 2051	7
Figure (II.1) : Détection électrochimique	9
Figure (II.2.1.1) : Schéma d'un capteur redox.	10
Figure (II.2.1.2) : Équilibres électrochimiques des ions A à travers les interfaces membrane/solution	11
Figure (I.2.1.3) : Chaîne électrochimique	12
Figure (II.2.1.4) : Principe du montage pour la mise en œuvre des mesures	12
Figure (II .3.2) : Schéma général d'un biocapteur	15
CHAPITRE II : Les Techniques Expérimentaux	
Figure (II.1) : montage électrochimiques	21
Figure (II.2.1.4) : Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique	23
Figure (II.2.2) : Réponse en courant typique d'un voltammogramme à vague carrée	24
Figure (II.3.4) : Représentation schématique de la stratégie la plus commune de fabrication du MIP	28
CHAPITRE III : Partie Exprimontale	
Figure (III.1) : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés	31
Figure (III.3.1) : structure de Glucose	34
Figure (III.4) : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection de Glucose	34
Figure (III.4.1(b)) : (a) Schéma du dis positif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC Lab), (b) photographie de l'appareil..	36
Figure (III.6.(a)) : Voltamogrammes relatifs a l'activation par 20 cycles d'une électrode de carbone	38
Figure (III.6.(b)) : Voltamogrammes de l'électrode de carbone vitreux), en milieu contenant 5mM de K3[Fe(CN)6]/K4[Fe(CN)6] ; v = 50 mV/s.	39
Figure (III.7.1) : Volammogrammes cycliques successifs d'électrodéposition obtenus avec une électrode de CARBONE VITREUX/NET/PAN dans une solution de H2SO4 (0.1M) Vitesse de balayage 50 mV/s.	40
Figure (III.7.3) : Principe de préparation des Mips	41
Figure (III.8.(a)) : Voltamogrammes de SQW relatives à la détection de GLUCOSE dans un milieu de PBS (0,1M), pH=6.738 par la technique NIP.	42
Figure (III.8.(b)): Voltamogrammes de SQW (A) et courbes de calibration (B) pour la détection de GLUCOSE par l'électrode CV/PAN/NET réalisés dans une solution de PBS (0,1M) à pH=6.738 .	43
Figure (III.9.1(a)) : Voltamètre cyclique d'une électrode de CV/ (Glucose) en présence du [Fe(CN) 6]3-/4- (1mM) dans une solution aqueuse de KCl (0,1 M) à différentes	43

vitesse de balayage.	
La figure (III.9.1(b)) : illustre les Voltammogrammes cycliques de l'électrode de CV/PAN/NET/Glucose) après 20 cycles de polymérisation dans une solution PBS (pH=6.738).	44
Figure(III.9.2(a)) : Voltammogrammes de SQW relatives à la détection de GLUCOSE dans un milieu de PBS (0,1M), pH=6.738 par la technique MIPs.	45
Figure(III.9.2(b)) : Courbe d'étalonnage relatif à la détection GLUCOSE par MIP.	45
Figure (III.9.2.(c)) : Courbes de calibration pour la détection de glucose par (A) l'électrode CV/PAN/GLUCOSE réalisés dans une solution de PBS (0,1M) à pH=6.738 (B) MIPs.	46

LISTE DE TABLEAUX

Chapitre 1: les capteurs chimiques et électrochimiques	
Tableau (I.1.4.1) : Capteurs actifs (principes physiques de base)	6
Tableau (I.1.4.2) : Exemples de capteurs passives	6
Tableau (II.3.4) : Domaines d'applications des biocapteurs	17
Chapitre III : la partie expérimentale	
Tableau (III.5.1(a)) : Préparation de la solution tampon	37
Tableau (III.5.1(b)) : préparation de ferreu	37



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Introduction générale

Les matrices à empreinte moléculaire sont des structures synthétiques ou naturelles 3D conçues pour reconnaître et lier sélectivement des molécules cibles spécifiques. Largement utilisées dans divers domaines, y compris la détection du glucose.

La détection du glucose présente un grand intérêt en raison de son influence dans des domaines tels que la médecine, la biologie, l'industrie alimentaire et la surveillance du diabète. Les méthodes classiques de détection du glucose, telles que les réactifs chimiques, les électrodes enzymatiques ou les techniques de spectroscopie, présentent certaines limites telles que la complexité de l'équipement, le coût élevé, la sensibilité limitée et la nécessité de manipuler des réactifs dangereux.

Dans ce travail, nous sommes tenus de détecter le glucose à l'aide de matrices imprimées moléculairement qui se caractérisent par leur grande spécificité et sensibilité. Avec la poursuite de la recherche et des progrès technologiques, les matrices imprimées moléculairement peuvent jouer un rôle essentiel dans le développement de capteurs de glucose plus avancés et accessibles.

Le travail présenté dans ce manuscrit se compose de trois chapitres : le premier chapitre fournit des informations générales sur les capteurs, les différents types de capteurs chimiques et leurs applications. Le deuxième chapitre du manuscrit consiste à citer différentes techniques électrochimiques. Le dernier chapitre présente les principaux résultats obtenus lors de la détection du glucose à l'aide de la matrice partiellement imprimée. Le manuscrit se terminera par une conclusion générale suivie de perspectives.



CHAPITRE I

LES CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, les progrès considérables des techniques mises en jeu dans des domaines aussi variés que la médecine et la biologie clinique, l'agro-alimentaire ou le contrôle de la qualité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques) ont nécessité la mise au point de méthodes analytiques de plus en plus précises et sélectives.

Les biocapteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection. [11]

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

I. Les Capteurs

I.1. Généralités sur les capteurs

Un capteur est un transducteur capable de transformer une grandeur physique en une autre grandeur physique généralement électrique (tension) utilisable par l'homme ou par le biais d'un instrument approprié.

Le capteur est le 1er élément d'une chaîne de mesure ou d'instrumentation [8] .

I.1.1. Qu'est ce qu'un capteur ?

Un capteur est un dispositif transformant l'état d'une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, telle qu'une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité ou la déviation d'une aiguille. On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.

Le capteur se distingue de l'instrument de mesure par le fait qu'il ne s'agit que d'une simple interface entre un processus physique et une information manipulable.

Par opposition, l'instrument de mesure est un appareil autonome se suffisant à lui-même, disposant d'un affichage ou d'un système de stockage des données. Le capteur, lui, en est dépourvu. Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation.

C'est un composant qui permet de prélever une grandeur physique (température, pression, vitesse, force, etc.) et de la transformer en grandeur électrique : tension, courant ou charge.

Les différents éléments qui accompagnent le capteur constituent le conditionneur ou transmetteur. Le conditionneur est l'environnement du capteur qui lui permet de produire le signal image de la mesure [1].

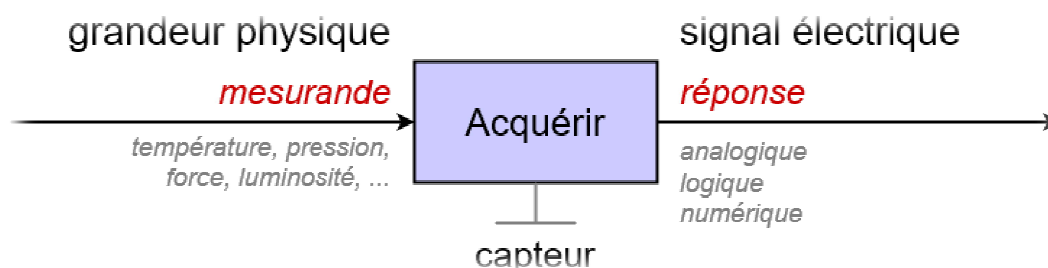


Figure I.1.1 : Définition d'un capteur

I.1.2. Constitutions d'un capteur

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous :

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

- **Le corps d'épreuve :** Le corps d'épreuve est un élément sensible qui réagit à la grandeur à mesurer.

Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable.

- **Le transducteur :** Le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve.

Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.

- **Le boîtier :** Le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.

- **de conditionnement :** C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard.

Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande.

Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique [2] .

I.1.3. Grandeurs d'influence

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs étrangères qui, selon leur nature et leur importance, peuvent provoquer des perturbations sur le capteur. C'est donc une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie.

Les principales grandeurs d'influence sont :

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur .
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse .
- à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement .
- Les champs magnétiques variables ou statiques ; les premiers créent des f.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique
- La tension d'alimentation [2] .

I.1.4. Les différents types de capteur

II.1.4.1 Capteurs actifs

Fonctionnant en générateur, un capteur actif est généralement fondé dans son principe sur un effet physique qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie propre au mesurande : énergie thermique, mécanique ou de rayonnement.

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

Les plus importants parmi ces effets sont regroupés (tableau 1.4.1) ; dans la suite du paragraphe, on en donne une description sommaire destinée à éclairer leur mode d'application. [4]

Tableau 1.4.1 : Capteurs actifs (principes physiques de base).

Grandeur physique à mesurer	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectricité	Tension
Flux rayonnement Optique	Effet photovoltaïque Effet photo-électrique	Courant
Force	Piézo-électricité	Tension
Pression	Piézo-électricité	Tension
Accélération	Introduction électromagnétique	Charge électrique
Vitesse	Introduction électromagnétique	Tension
Courant	Effet Hall	Tension
Position	Effet Hall	Tension

I.1.4.2. Capteurs passifs

Ils sont constitués d'un matériau spécifique dont l'impédance (résistance, capacité ou inductance) est sensible au mesurande, le tableau (I.1.4.2) résume, en fonction du mesurande, les matériaux et les effets utilisés pour réaliser la mesure [6].

Tableau I.1.4.2 : Exemples de capteurs passifs

Grandeur physique à mesurer	Effet utilisé	Matériaux utilisés
Température	Résistivité	Platine, Nickel, Cuivre ...
Position déplacement	Résistivité Matériaux Réductance/Inductance Capacitif	Matériaux Cuivre Aluminium
Flux de rayonnement optique	Résistivité	Semi-Conducteurs
Niveau	Constante diélectrique	Liquides isolants
Déformation	Perméabilité magnétique Résistivité	Alliages nickel/silicium dopé Alliages ferromagnétiques
Humidité	Constante diélectrique Résistivité	Chlorure de lithium Alumine, polymères

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

I.1.4.3. Capteur intelligent

Le terme de capteur intelligent, on parle quelquefois de capteur smart :

- désigne un instrument en technologie numérique. L'appareil est doté
- d'une cellule de mesure permettant d'acquérir le mesurande
- ou de plusieurs capteurs permettant de mesurer les grandeurs d'influence [4].

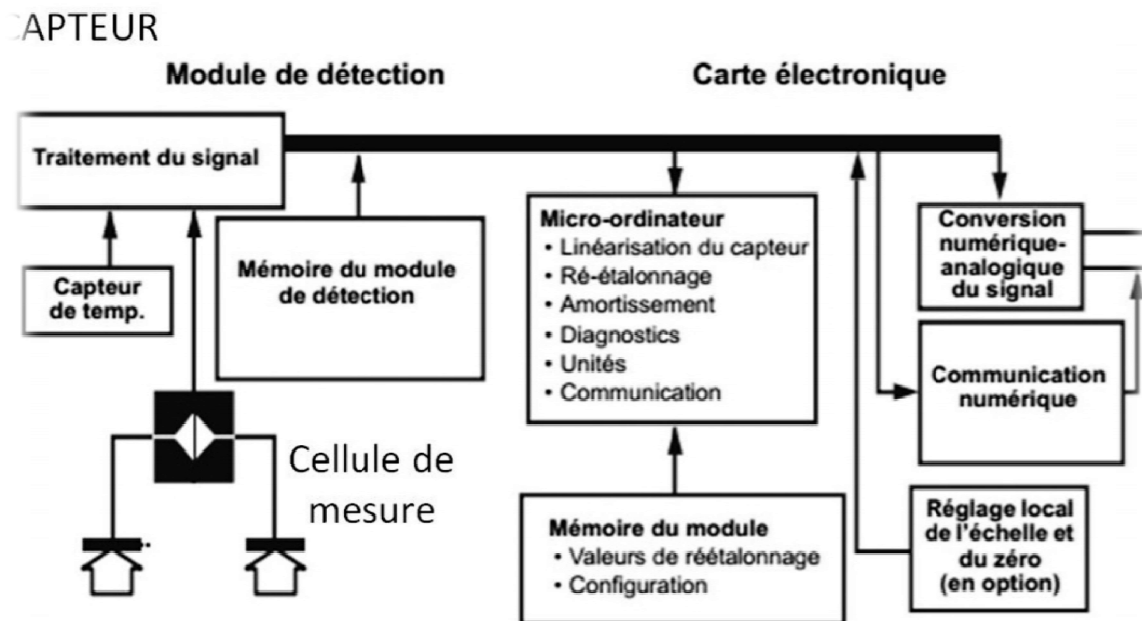


Figure I.1.4.3 : Schéma de principe d'un capteur intelligent Rosemont modèle 2051 [4].

I.1.5. Les familles des capteurs

I.1.5.1. Capteur TOR (tout ou rien)

Les capteurs Tout ou Rien (TOR) délivrent une information binaire à la partie commande : l'information adopte l'état 0 ou l'état 1. Chaque état possède une signification dans le contexte du système. On distingue essentiellement les capteurs de type mécanique et ceux de proximité (cellules, inductifs ou capacitifs). ils sont consélectrique : d'un élément sensible mécanique ou électrique.

D'un ou plusieurs contacts de type normalement fermé ou de type normalement ouvert.

I.1.5.2. Capteurs analogiques

La sortie est une grandeur électrique dont la valeur est une fonction de la grandeur physique mesurée par le capteur.

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

La sortie peut prendre une infinité de valeurs continues.

Le signal des capteurs analogiques peut être du type :

- sortie tension
- sortie courant
- règle graduée, cadran, jauge (avec une aiguille ou un fluide)

I.1.5.3. Capteurs numériques

La sortie est une séquence d'états logiques qui, en se suivant, forment un nombre.

La sortie peut prendre une infinité de valeurs discrètes.

Le signal des capteurs numériques peut être du type :

- train d'impulsions, avec un nombre précis d'impulsions ou avec une fréquence précise
- code numérique binaire
- bus de terrain [3] .

I.1.6. Caractéristiques des capteurs

Il existe un certain nombre de caractères communs à tous les capteurs lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement donné :

- ✓ **Sensibilité** : Correspond à l'importance de la modification du signal de sortie entraînée par une variation de la grandeur à mesurer.
Elle dépend du corps d'épreuve et du transducteur
- ✓ **Sélectivité** : Correspond à sa capacité à détecter une substance parmi d'autres.
Elle dépend de la partie sensible du capteur .
- ✓ **Réversibilité** : Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation
- ✓ **Temps de réponse** : Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée [5]
- ✓ **Résolution – Précision** : C'est la plus petite variation de mesure que peut détecter le capteur
- ✓ **Domaine de linéarité** : Dans ce domaine de linéarité, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande
- ✓ **Reproductibilité ou répétabilité** : Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner,

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesurande [6].

I.1.7. Domaines d'application du capteur

Les principales applications concernent le contrôle des bio procédés. Spécialement les capteurs chimiques, ils trouvent, ou trouveront, leur utilité dans les domaines suivants :

- L'environnement (analyses d'effluents et de milieux naturels, liquides ou gazeux), pour mesurer la demande biologique en oxygène, la teneur en matières organiques et organophosphorées, le pouvoir oxydant, le pH des effluents, l'émanation d'hydrocarbures dans les gaz de combustion...
- Le secteur automobile avec le contrôle de la combustion, de l'habitacle, de la charge des batteries...
- L'agroalimentaire (procédés et qualité des produits) par l'analyse du glucose, du lactate, du saccharose dans la fabrication des confitures, de l'éthanol dans les boissons alcoolisées...
- L'agriculture (analyse des sols et des eaux d'irrigation).
- Le biomédical (diagnostic, surveillance par exemple lors des anesthésies) pour l'analyse du glucose, de l'urée, du cholestérol, des ions minéraux, du pH...
- La domotique pour la surveillance de fuites de gaz et émanations toxiques, la dureté de l'eau, le contrôle des cuissons, la qualité de l'habitacle, l'optimisation de la combustion au niveau des chaudières domestiques.....[7]

II. Capteurs électrochimiques

III.1. principe

Nous allons classer les capteurs électrochimiques selon leur mode de transduction : potentiométrique , conductimétrie ou ampérométrie comme dans la figure (II.1) .

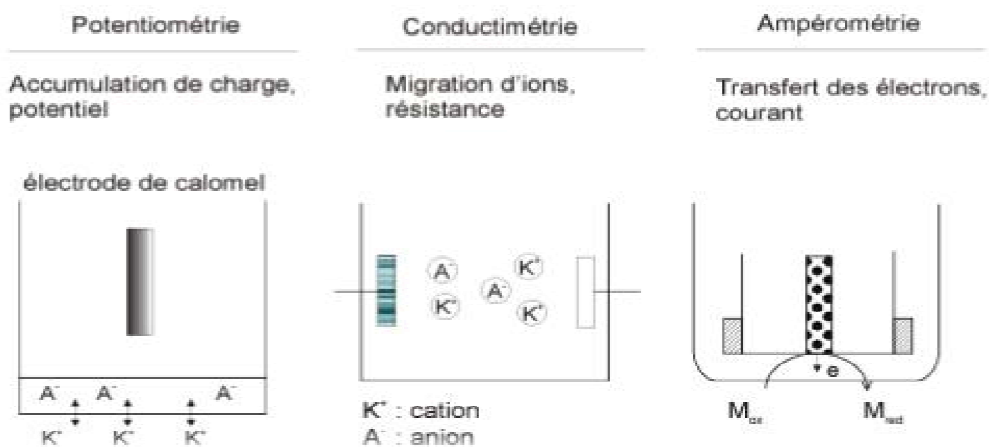


Figure II.1 : Détection électrochimique .

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

Transfert des électrons courant Maux Mrad, Les capteurs potentiométrique et ampérométriques sont les plus répandus, mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétriques, toutefois, depuis les années 1980s, les capteurs conductimétriques commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [9] .

II.2. Types des capteurs électrochimiques

II.2.1. Capteurs potentiométrique

Le potentiel du capteur ou électrode (qui n'est parcourue par aucun courant) est mesuré par rapport à un potentiel de référence.

Ce dernier est obtenu par une électrode de référence.

Cette condition de courant nul est d'autant mieux respectée que la résistance aux bornes de laquelle sont branchées les électrodes est plus grande.

En pratique, les voltmètres aux entrées desquels sont reliées les électrodes ont des impédances d'entrée très grandes ($> 10^{12}\Omega$).

II.2.1.1. Électrodes redox

Ces électrodes sont constituées de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec tous les couples redox contenus dans la solution.

L'électrode, supposée inattaquable dans les conditions de la mesure (platine, or, etc.), plongée dans une solution contenant un réducteur et un oxydant du même couple électrochimique tel que :



Cette expression est vérifiée si la concentration de l'oxydant (et/ ou du réducteur) est supérieure à 10^{-5}M ; au-dessous de cette concentration le potentiel d'équilibre est perturbé par l'électrolyse d'impuretés (dont l'oxygène résiduel).

Un schéma de ce capteur redox est présenté sur la figure (II.2.1.1). Il est à remarquer que ce capteur redox ne comporte pas de caractère de reconnaissance ionique[11].

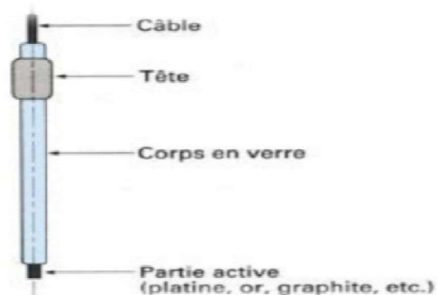


Figure II.2.1.1 : Schéma d'un capteur redox.

II.2.1.2. Électrodes de référence

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

Bien qu'elles ne constituent pas à elles seules un capteur, elles sont utilisées à chaque fois que l'on mesure ou que l'on impose un potentiel en solution. Ce sont des électrodes redox correspondant à un système redox réversible et rapide, dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition ionique de la solution dans laquelle elles sont plongées. Par convention, dans l'eau, l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode normale à hydrogène prise comme origine.

Celle-ci est constituée d'une électrode inattaquable (platine, palladium, etc.) en équilibre thermodynamique avec le système électrochimique : $H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2H_2$.

Le dispositif le plus simple a été décrit par Hildebrand et représenté sur la (figure II.2.1.2)

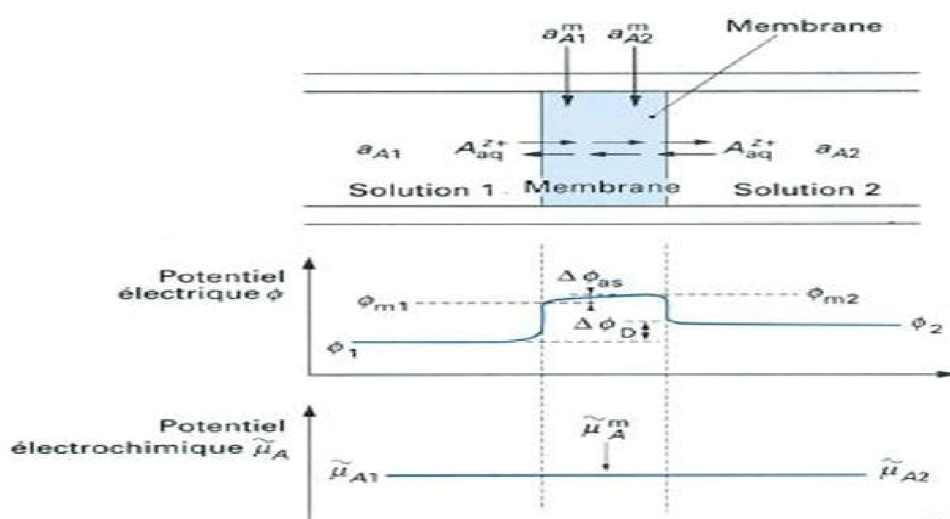


Figure II.2.1.2: Équilibres électrochimiques des ions A à travers les interfaces membrane/solution

II.2.1.3. Électrodes spécifiques

électrochimiques aux interfaces entre des électrolytes liquides et des membranes constituées Les électrodes spécifiques existantes mettent en jeu des équilibres de matériaux conducteurs ioniques (électrolytes solides, polymères conducteurs ioniques, membranes liquides).

La nature de l'ion échangé est déterminée par la composition du matériau constituant la membrane. Comme seuls les transferts d'ions sont possibles à ces interfaces, l'interférence d'équilibres redox (en particulier de l'oxygène dissous) est exclue.

Dans l'électrode spécifique, la membrane ionique est en équilibre avec des solutions électrolytiques de compositions différentes dont l'une est inconnue (solution 1) et l'autre connue (solution 2) [11].

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

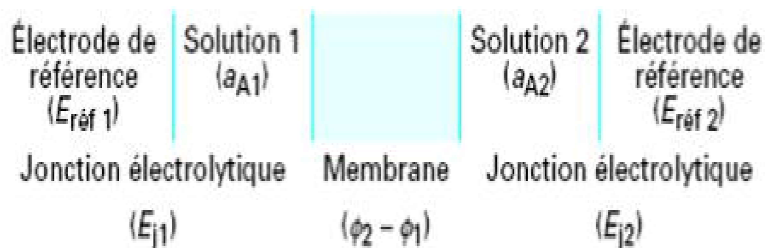


Figure II.2.1.3 : Chaîne électrochimique.

Cette équation a été simplifiée au cas où les ions A et B ont la même charge z et où seul l'ion B est interférent. Les meilleures sélectivités correspondent aux très faibles valeurs de K_{AB} .

La meilleure électrode spécifique est l'électrode à membrane de verre pour la détermination du pH (ion H^+) qui présente un coefficient de sélectivité de 10^{-12} par rapport à la plupart des cations.

La seconde meilleure électrode est l'électrode sélective aux ions fluorures à membrane LaF3 monocristalline, elle présente un coefficient de sélectivité de l'ordre de 10^{-7} pour la plupart des ions excepté OH^- . En général, la valeur maximale tolérée du coefficient de sélectivité est de 10^{-4} , cela signifie qu'un excès de 10^4 de l'ion interférent B entraîne une erreur de 100 % sur la mesure directe de la concentration de l'ion A.

Les différents types de membranes pour les électrodes spécifiques sont les suivants :

✓ membranes cristallines

✓ membranes non cristallines

- à matrice rigide : membranes de verre,
- à porteur mobile : membranes échangeuses d'ions, liquides ou solides à l'exclusion des membranes de verre.

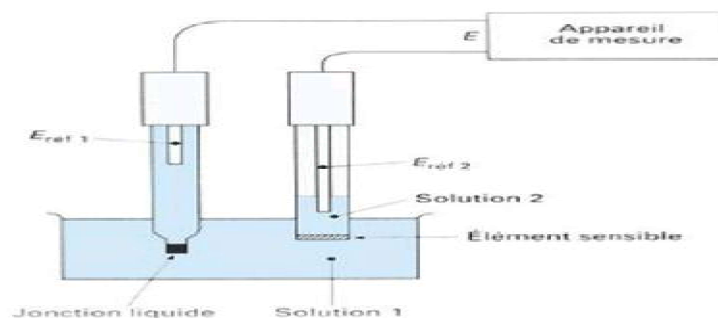


Figure II.2.1.4 : Principe du montage pour la mise en œuvre des mesures. [11]

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

II.2.2. Capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques mesurent le courant produit par la réaction chimique d'une espèce électro active à un potentiel imposé.

L'intensité de courant mesuré dépend de la concentration des espèces oxydées ou réduites sur une électrode inductrice.

Les capteurs ampérométriques sont rapides, plus sensibles et précis comparés aux capteurs potentiométrique, il n'est donc pas nécessaire d'attendre que l'équilibre thermodynamique soit obtenu et la réponse n'est pas obligatoirement une fonction linéaire de la concentration de l'analyte . Cependant, la sélectivité de tels dispositifs n'est régie que par le potentiel redox des espèces électro actives présentes dans le milieu d'analyse. Par conséquent, le courant mesuré par l'instrument peut inclure les contributions de plusieurs espèces chimiques [10].

II.2.3. Capteurs impédimétriques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode puissante pour analyser la résistance électrique complexe d'un système. Elle est sensible aux phénomènes de surface et aux changements de propriétés globales d'un matériau conducteur ou semi-conducteur.

Grace à ces propriétés remarquables, cette technique a été également utilisée comme méthode de transduction particulièrement dans les applications de biocapteurs électrochimiques.

Le principe de fonctionnement d'un tel dispositif est basé sur le contrôle des interactions biomoléculaires qui se produisent à l'interface du transducteur électronique.

En effet, pendant la formation d'un complexe de reconnaissance entre la biomolécule de détection et l'analyte, une modification directe ou indirecte des propriétés électriques se produit à la surface de reconnaissance.

La modification des propriétés électriques est contrôlée en surveillant les changements d'impédance qui en résultent dans une gamme de fréquences [10].

II.2.4. Capteurs conductimétries

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative à l'ampèremètre et au potentiomètre .

La conductimétrie permet de mesurer les variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au

cours des réactions enzymatiques. La conductance d'un corps est donnée par l'équation :

$$G = \gamma \cdot (A/\lambda)$$

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

La constante γ (en S.cm-1) qui est la constante caractéristique d'un produit connu, est la conductance ou conductivité spécifique; A/λ (en cm) la constante géométrique de la cellule.

La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface A et la longueur λ sont données.

L'étalonnage ou le contrôle de la cellule sont effectués en mesurant sa conductance G_e pour un électrolyte de conductivité γ_e connue :

$$k = (G_e/\gamma_e)$$

Lorsque l'on connaît la constante de conductivité de la cellule k , on peut déterminer la conductivité γ d'un électrolyte quelconque, en mesurant la conductance G de la cellule immergée dans cette électrolyte :

$$\gamma = (G/k)$$

La mesure de conductance est considérée comme relativement non-sélective ,cependant, des nombreux brevets récents montrent de nouvelles approches dans le développement des biocapteurs conductimétries notamment dans le domaine biomédical pour la détermination du glucose dans le sang et l'urine.

Par exemple un biocapteur proposé par Toshiba Corp. Dans lequel on a mis une membrane semi-conductrice de poly acétylène dopé de sels d'iode entre deux électrodes.

Dans ce biocapteur, un mélange de deux enzymes de glucose oxydase et de peroxydase ont été immobilisée sur cette membrane polymérique. En présence du glucose, la réaction catalysée par les enzymes conduit à un changement de conductance de la membrane . Par ailleurs, la structure proposée dans le travail de Hu, K. W. J. et Vogel ut utilise une matrice de poly pyrrole tetrachlororuthenate étalée sur une électrode en or dans laquelle est immobilisée du glucose oxydase [9] .

II.3. Historique

Les premiers développements de bio capteurs ont été faits par Clark [CL62] par l'association d'une membrane enzymatique contenant le glucose oxydase et une électrode a oxygéné. Ensuite, en 1967, Updike et Hicks ont mis au point une électrode enzymatique permettant le dosage de glucose dans une solution biologique [UH67] (La diminution de la concentration d'oxygène mesurée était proportionnelle à la concentration en glucose).

Les idées de Clark sont devenues réalité commerciale en 1975 avec la relance réussie (premier lancement 1973) de l'analyseur de glucose par (Ohio) base sur la d'élection ampères étriquent du peroxyde d'hydrogène.

Depuis ces premiers développements , l'ont arrêt porté aux bio capteurs ne cesse de grandir et des bio capteurs se basant sur d'autres types de transducteurs, autres que les

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

électrodes ampérométriques, destinés à des applications dans de divers domaines (biomédical, agro-alimentaires, environnement...), ont vu le jour [12].

II.3.1. Qu'est ce qu'un biocapteur ?

Plusieurs définitions et terminologies ont été utilisées pour définir un biocapteur ; de façon générale, un biocapteur biochimique ou capteur biologique est un dispositif analytique qui se situe à l'interface entre la physique, la chimie et la biologie. Les composantes essentielles du biocapteur incluent un élément de reconnaissance moléculaire qui constitue le bio-récepteur et une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur.

L'élément sensible est constitué par un matériau biologique chargé de reconnaître sélectivement l'espèce spécifique qu'on désire analyser (analyte). En outre, plusieurs entités biologiques sont susceptibles d'être employées telles que les enzymes, les anticorps, les antigènes, les cellules, les tissus, l'ADN..... . En général, le transducteur joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physicochimiques entre le bio-récepteur et la substance cible en un signal électrique, optique ou chimique [13].

II.3.2. Principe de fonctionnement des biocapteurs

Un biocapteur est issu de l'association d'un élément biologique (enzyme, anticorps, antigène, fragment d'ADN, d'ARN, microorganisme) possédant une fonction de reconnaissance spécifique et un élément transducteur (électrode, microbalance à quartz, fibre optique) qui assure le transfert de l'événement biologique « reconnaissance de l'analyte » et la transforme en un signal exploitable (électrique ou lumineux).

La qualité du bio-récepteur conditionne l'efficacité du dispositif en terme de sélectivité, sensibilité, répétabilité et reproductibilité.

La couche bio-réceptrice doit répondre à certains critères : une bonne conservation de l'immun réactivité, une quantité importante de molécules immobilisées avec un faible taux de dénaturation et une bonne stabilité vis-à-vis des variations de pH, de force ionique [14].

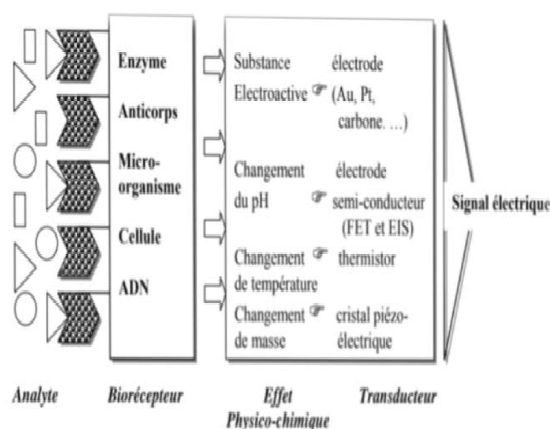


Figure II.3.2 : Schéma général d'un biocapteur.

II.3.3. Domaines typiques d'applications des biocapteurs

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

Le but de notre travail étant de développer une méthode alternative de détection de microorganismes pathogènes présents dans l'agroalimentaire, nous avons dans un premier temps fait l'état des lieux de ce qui existe déjà sur le marché afin d'y apporter une valeur ajoutée par la méthode alternative (plus précisément une nouvelle surface spécifique et une méthode de caractérisation qui raccourcissent le procédé d'analyse) que nous développerons.

Le tableau V ci-dessous recense quelques domaines d'applications des biocapteurs et leurs usages [14].

Tableau II.3.4 : Domaines d'applications des biocapteurs

Domaine d'application	Types de biocapteur	Utilisation
Agroalimentaire	Optique	<ul style="list-style-type: none"> -quantification des divers acides carboxyliques comme l'acide ascorbique (dans les jus de fruits) et l'acide citrique (fruits, jus de fruits, boissons pour sportifs) - l'évaluation du taux d'antioxydant (les polyphénols) dans l'huile d'olive, le vin et le thé vert - détection des contaminants (pathogènes, pesticides, microorganismes et toxine) ; - détection de sulfaméthazine dans le lait et dans des échantillons de bile de porc, en utilisant un seuil déterminé de 0,4 µg/ml ;
Station d'épuration	Ampérométrie	<ul style="list-style-type: none"> -mesure des métaux lourds (Cr, Mn, Mo). -mesure de Potentiel organique (phosphonofluorure d'isopropyl-méthyle, Phosphonofluorure de picacolyméthyle). - détection de carbamate 8 (carburant : 0,01 nm) ; - mesure de pesticides organophosphorés de concentration de l'ordre de 10-12 mol /l
Santé	Ampérométrie	<ul style="list-style-type: none"> - estimation du glucose, urée , cholestérol, glutamate]; - concentration du lactate dans le sang des athlètes pour prévenir la fatigue musculaire et les crampes ; - détection de l'éthanol dans le souffle, la salive et le sang humain ; - permet d'étudier l'effet des pesticides sur les paramètres cytogénétiques et biochimiques des souris et leurs embryons - détection des pathogènes à l'exemple

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

		du Mycobactérie tuberculosis, Vibriion cholera, Tréponème pallidum ; salmonella ; - traitement de la maladie d'Alzheimer
Environnement	Potentiométrique	- détection du trichlorfon9 (2.10^{-4} nM) -détection des composés organophosphorés (toxiques)[

Chapitre I : Les Capteurs Électrochimiques

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les capteurs électrochimiques, leur principe de fonctionnement ainsi que les paramètres caractéristiques, et les capteurs électrochimiques tout en rappelant les préoccupations générales de développement d'un tel dispositif.

Ensuite, nous avons présenté leur principe de fonctionnement ainsi que leurs différentes catégories.



CHAPITRE II
LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

INTRODUCTION

L'électrochimie est la discipline d'étude des processus qui régissent les transferts de charge entre deux types de conducteur: un conducteur électronique qui assure le transport de charge par le déplacement d'électrons et un conducteur ionique, qui permet le transport de charge par le déplacement des ions . Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il y a un grand besoin d'effectuer plusieurs analyses simultanément et rapidement sur les mêmes échantillons, par une méthode analytique performante avec une haute sensibilité et une haute sélectivité .

Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre. Afin de pouvoir situer les travaux présentés dans ce manuscrit, un rappel des principales connaissances sur les techniques d'analyses électrochimiques est proposé dans ce chapitre, seules les techniques qui ont été utilisées seront détaillées.

En l'occurrence, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE),

la voltampérométrie cyclique (VC) et la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) [1].

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1. Montage électrochimique

L'enregistrement des courbes $I = f(E)$ est assuré par un potentiostat de type Voltalab PG 30, associé à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel (volta master 4) qui permet de sélectionner la technique électrochimique et les paramètres désirées (Voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance, chronopotentiométrie,...etc.) et le traitement des données. Le montage utilisé est représenté dans la (Figure II.1).



Figure II.1 : Montage Électrochimiques [22].

II.2. Les techniques utilisées

Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour la caractérisation du matériau préparé. Dans ce travail nous avons utilisé la technique de la voltamètre cyclique. Dans ce qui suit, on explique le principe de trois techniques électrochimiques [23].

II.2.1. voltamètre cyclique

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel par rapport à l'électrode de référence variant linéairement avec le temps et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant à l'électrode de W. Le voltammogramme qui en résulte comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode.

L'analyse classique de ces courbes permet d'évaluer certaines caractéristiques du système étudié, comme le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique ou le processus de transport contrôlant cette réaction.

Dans le cas d'un transfert électronique réversible ou quasi-réversible et d'une limitation de la réaction par la diffusion des ions en solution, l'intensité du pic I_p est alors directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage [16].

II.2.1.1. Description de la méthode

Dans une expérience de voltamètre, comme dans d'autres expériences à potentiels contrôlés, Un potentiel est appliqué au système, et le courant faradique de réponse est mesuré

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

(un courant faradique est un courant dû à la réaction d'oxydo-réduction). La réponse au courant sur un intervalle de potentiels (une fenêtre de potentiels) est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite prédéfinie. À ce potentiel (parfois indiqué comme potentiel d'inversion), le sens du balayage de potentiel est inversé, et la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens opposée (d'où le terme cyclique). Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse) [17].

II.2.1.2. Principe de la méthode

C'est est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser.

La Voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un constituant chimique dans une solution par rapport à une électrode de référence,

C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail .

Le principe de cette technique consiste à balayer en potentiel, à partir d'une valeur initiale (U_0), à une vitesse constante v (mV/s), et de mesurer la réponse en courant I (mA).

Le potentiel U (V), qui varie linéairement avec le temps t (s), est donné par l'équation :

$$U(t) = U_0 \pm v t \quad (1)$$

- Le signe (+) dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives.
- Le signe (-) correspond à un balayage vers les tensions négatives [18].

II.2.1.3. Composants des techniques voltammétriques

Les unités de base d'un analyseur voltammétriques sont :

✓ Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:

- une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice).
- une électrode de référence.
- une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).

✓ Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant [19].

II.2.1.4. Avantages de la voltampérométrie cyclique

Parmi les avantages de la voltampérométrie cyclique on cite

- la possibilité de limiter le nombre de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

- l'étude de ré oxydation des produits formés à l'électrode et la rapidité de la mesure.
- l'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimiques .

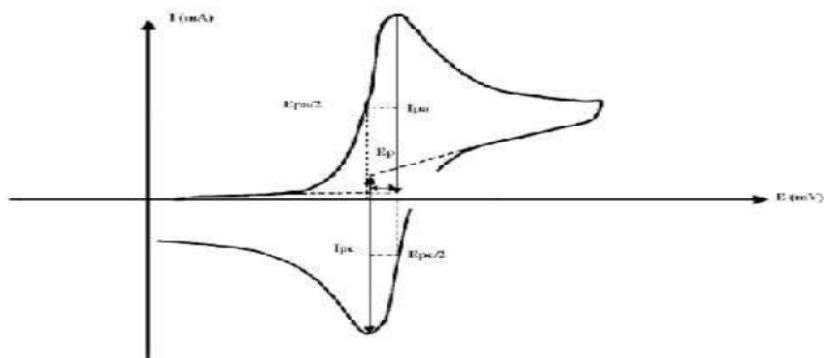


Figure II.2.1.4 : Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont:

I_p, I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa}, E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}/2, E_{pc}/2$: Potentiel se mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [20].

II.2.2. Voltamètre à vague carrée

Dans cette méthode, dérivée de la voltampérométrie cyclique, la variation de potentiel en fonction du temps consiste en une progression par palier, synchronisée à chaque marche avec deux impulsions carrées de même amplitude, de même durée et de sens opposé.

Le courant différentiel résultant est calculé en retranchant les deux courants successifs mesurés à la fin de chaque impulsion.

Dans le cas d'un système réversible, le courant différentiel ΔI_p est proportionnel à la racine carrée de la fréquence du signal f selon l'équation suivant :

$$\Delta I_p = n f C [1 - n^*(\Delta E)^{1/2} / 1 + n^*(x)^{1/2}]$$

Avec :

ΔI_p : le courant différentiel (A).

C : la concentration de l'espèce électro active (mol. m^{-3}).

D : le coefficient de diffusion ($\text{m}^2. \text{s}^{-1}$).

ΔE : l'amplitude du signal carré (V).

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

dans le domaine de fréquences où le système peut être considéré comme réversible (σ_{ip} proportionnel à la racine de la fréquence) et pour de faibles amplitudes de potentiel, la courbe obtenue présentée en (figure II.2.3) à une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur du pic $W_{1/2}$ est définie par la relation suivant :

$$W_{1/2} = 3,52 \cdot (RT / nF)$$

A partir de cette mesure réalisée sur un pic isolé, il est possible de déterminer le nombre d'électrode échangés au cours de la réaction électrochimique d'une manière plus précise qu'en voltampérométrie cyclique.

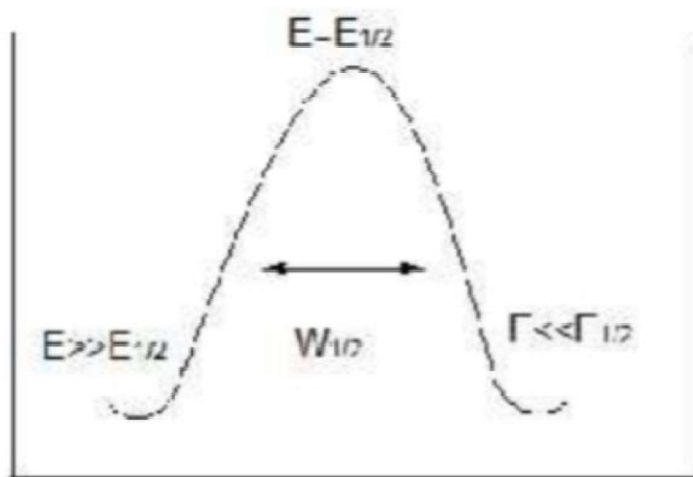


Figure II.2.2: Réponse en courant typique d'un voltammogramme à vague carrée.

Dans le cas très fréquent d'un bain d'électrolyse comportant des espèces multivalentes électrochimiquement active dans un intervalle de potentiel restreint, l'exploitation d'un voltammogramme cyclique par convolution devient vite délicate, avec la voltampérométrie à vague carrée, il est possible, après une déconvolution du signal résultant, de représenter les pics isolés (de géométrie gaussienne) correspondant à chaque étape du processus.

Signalons enfin que les vitesses de balayage des potentiels admissibles sont beaucoup plus grandes que pour la voltampérométrie cyclique : l'échantillonnage du courant permet en particulier de négliger le courant capacitif, alors qu'en voltampérométrie cyclique à forte vitesse de balayage, la composante capacitive du courant total entraîne une importante distorsion du signal.

Cette méthode permet de détecter des faibles concentrations à l'ordre de nano moles [21].

II.2.2.1. les avantages de la voltampérométrie à onde carrée

Le principal avantage de la voltampérométrie à onde carrée est de permettre de varier le potentiel à des vitesses de balayage beaucoup plus élevées (de l'ordre de 0.5 V s^{-1}) et ainsi

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

d'améliorer la sensibilité avec des limites de détection très faibles, en prenant avantage des réponses.

Non seulement par la réduction du temps d'analyse (un voltammogramme peut être enregistré en quelques secondes), mais également par une augmentation du rapport (I_f / I_c).

En effet, après une variation instantanée de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique [15].

II.3. Technique de l'impression des polymères à empreinte moléculaire (Mips)

II.3.1. Historique

Le mécanisme de reconnaissance moléculaire entre la molécule cible et le matériau à empreinte moléculaire provient du domaine de l'immunologie et est inspiré du mécanisme de reconnaissance entre l'antigène et l'anticorps.

L'idée est originaire de Bredin et Horowitz et date de 1930.

Le premier scientifique ayant traduit l'idée de l'immunologie à la chimie est Poliakov, qui en 1931 étudiait les gels de silice pour la reconnaissance du benzène, et plus tard utilisait le benzène, le xylène et le toluène comme molécules empreintes.

Wolff et Sharan introduisent la méthode d'empreinte moléculaire covalente en 1972 pour les matériaux organiques polymériques, en utilisant des liens covalents réversibles pour la liaison entre les monomères fonctionnels et la molécule empreinte. En 1981, Mos Bach et Arshad ont publié un article sur la méthode la plus commune, catégorisée comme l'empreinte moléculaire non-covalente qui est basée sur l'interaction non-covalente entre le monomère fonctionnel et la molécule empreinte [22].

III.3.2. Définition des Mips

L'empreinte moléculaire est un processus où la molécule cible agit comme un modèle autour duquel interagissent et réticulent les monomères sont arrangés et copolymères pour former une coque moulée.

Le processus de l'impression moléculaire constitue de trois étapes, la première étape consiste à mettre en contact le polymère et la molécule cible dans des conditions favorables.

La deuxième étape est la polymérisation quant à la troisième étape est l'enlèvement de la molécule cible [23].

II.3.3. Principe des Mips :

Les polymères à empreinte moléculaire sont des récepteurs synthétiques pour une molécule ciblée (Be Bruno 2019). La molécule cible agit comme une matrice autour de laquelle les monomères d'interaction et de réticulation sont agencés et Co polymérisés pour

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

former une coque moulée. Essentiellement, une mémoire moléculaire est imprimée dans le polymère, qui est maintenant capable de se lier sélectivement (Haut et al. 2011).

Les matrices polymériques obtenues par la méthode de l'impression moléculaire sont robustes qui peuvent imiter le principe de la reconnaissance moléculaire biologique (antigènes-anticorps) utile pour séparer et analyser des échantillons complexes comme les fluides biologiques et les échantillons environnementaux (Vas Apollo et al. 2011) [23].

II.3.4. théorie de base sur les Mips

Les polymères à empreintes moléculaires possèdent des cavités spécifiques comme site de reconnaissance de l'analyste permettant l'obtention d'un matériau robuste avec une haute sélectivité pour les molécules cibles. La formation d'un polymère imprimé commence par le choix du monomère fonctionnel ou d'un groupe de monomères fonctionnels qui possèdent les groupements nécessaires à l'assemblage entre la molécule empreinte et permettre la polymérisation avec les monomères réticulés (figure II.3.4).

Si la molécule d'intérêt est soluble dans le solvant utilisé lors de la formation du MIP, ainsi la molécule cible peut être utilisée comme molécule empreinte afin de provoquer la mémoire moléculaire du polymère.

Si tel n'est le cas, un analogue à la molécule d'intérêt, dérivée de celle-ci afin de rendre la molécule miscible, doit être utilisé comme molécule empreinte.

L'auto assemblage entre les monomères fonctionnels et la molécule empreinte est généralement obtenu suite à des interactions covalentes ou non-covalentes (i.e. liens hydrogène, liaisons dipôle-dipôle, forces de Van der Waas, interactions hydrophobiques ou interactions ioniques). Plusieurs monomères polymérisables ayant des groupes fonctionnels sont disponibles pour l'assemblage non-covalent, tel que le styrène, l'arylamine, l'acrylonitrile, etc. À l'étape de polymérisation, les monomères réticulés forment une structure 3D rigide autour de la molécule empreinte, stabilisant les monomères fonctionnels de façon à obtenir une orientation particulière en respect géométrique avec la molécule d'intérêt. La polymérisation a lieu selon différentes conditions de réactions spécifiques aux solvants/monomères/réticulant/initiateur choisis (lumière UV, chaleur, initiateur, électrochimie, etc)

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

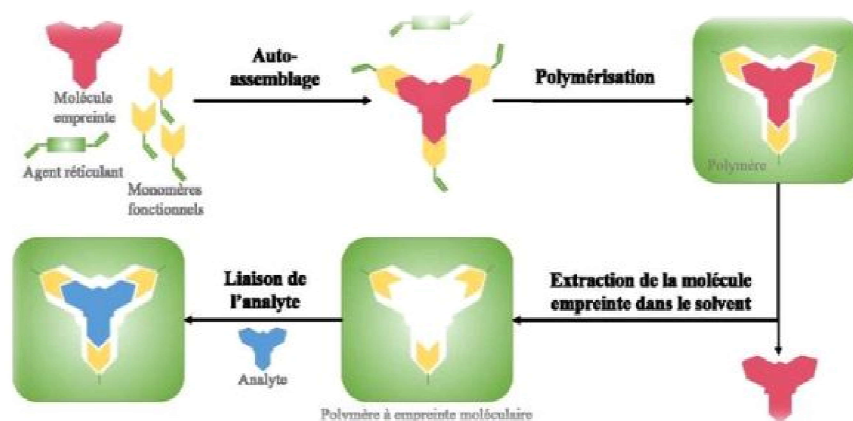


Figure II.3.4: Représentation schématique de la stratégie la plus commune de fabrication du MIP sans lien covalent avec les monomères fonctionnels, les monomères réticulés, la molécule empreinte et l'analyte

La dernière étape de fabrication du MIP consiste à l'extraction de la molécule empreinte par un solvant approprié afin de dissocier les liens non-covalents, tandis qu'un clivage est nécessaire pour la méthode à liens covalents. Dans les deux cas, lorsque l'empreinte est extraite, des cavités 3D sont créées dans le polymère.

Ces cavités spécifiques sont complémentaires à la molécule d'intérêt pour leur dimension, leur géométrie et leurs fonctionnalités [22].

II.3.5. Caractérisation des Mips

La caractérisation du MIP consiste à mettre en évidence la formation des empreintes et à évaluer leur nombre et leur affinité pour la molécule ciblée.

Ces résultats sont complétés par une étude de la morphologie du matériau (taille, forme des particules, porosité et surface spécifique).

- **Mise en évidence de la formation d'empreintes**

L'étude de la formation au sein d'un MIP est réalisée par trois méthodes : CLP analytique, CLP frontale et équilibres de recapture par batch.

- **Evaluation du nombre et de l'affinité des empreintes**

Le nombre apparent et l'affinité des empreintes formées au sein du MIP ont des conséquences sur la capacité et la spécificité de reconnaissance du MIP.

- **Porosité, surface spécifique**

La comparaison des matériaux polymériques par tracé d'isothermes peut être complétée par une étude morphologique. La taille des pores et la surface spécifique sont évaluées

par porosimétrie à mercure et par tracé de l'isotherme d'adsorption d'azote selon la méthode BET [24].

Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTAUX

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous sommes consacrés à détailler les techniques électrochimiques d'analyse.

Ces techniques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre, elles peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré, seules les techniques qui ont été utilisées sont détaillées.

En l'occurrence, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la voltampérométrie cyclique (VC) et la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV).

La principale propriété de la VC est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydo-réduction produisant à l'interface de l'électrode [15] .



CHAPITRE III
PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III. Partie Experimentale

III.1. Les polymères conducteurs

La plupart des polymères sont de bons isolants électriques et utilisés comme tels (gaine électrique, emballage, etc.). et toute conductivité électrique dans un polymère fut considérée dans un premier temps comme un phénomène indésirable.

Vers les années 1970, d'excellentes propriétés de conductivité dans certains polymères sont découvertes, alors que facilement synthétisables par voie électrochimique tels que le poly thiophène, le poly pyrrole ou encore la poly aniline a considérablement accru le champ d'application de ces matériaux. , ce qui permet le développement d'une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) [26] .

Cette classe de polymères conducteurs prend une importance croissante,

Dès lors, de nombreux polymères conjugués alliant une conductivité électrique élevée et une bonne stabilité ont été décrits.

Ils peuvent être utilisés comme semi conducteurs

Organiques matériaux électroluminescents matières actives de stockage d'énergie ,(bio)capteurs, revêtements anticorrosion, etc.

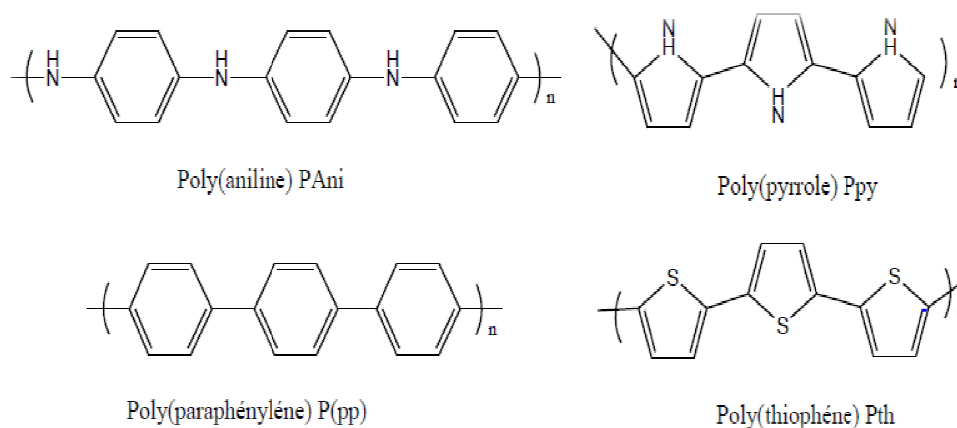


Figure III.1 : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés .

III.1.1. La synthèse électrochimique de polymère conducteur

L'électro-polymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [27-28].

La plupart des polymères conducteurs peuvent être polymérisés électro-chimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié s'oxyde pour produire un radical cationique qui réagit avec les autres radicaux pour former un polymère.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymère à la surface de l'électrode.

Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, platine et de carbone vitreux.

Les films de polymère ainsi obtenus par électro-polymérisation sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées.

En effet, cette technique présente les avantages suivants:

- Relative facilitée de mise en œuvre .
- Obtention de films d'épaisseur et de structure contrôlées et reproductibles .
- Réactions secondaires minimales, grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films.
- Adhérence et homogénéité des films greffée.
- Possibilité d'étude de la croissance et caractérisation des films in situ par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.
- La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvano statique (courant constant) ; le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le balayage de potentiel.

Dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissous en milieu acide.

II.2. polyaniline

III.2.1. Historique

La polyaniline est connue depuis 1835 sous forme d'aniline noire, terme utilisé pour tout produit obtenu par oxydation de l'aniline [29].

La synthèse de la polyaniline (PANi) remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby l'obtient pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode [30].

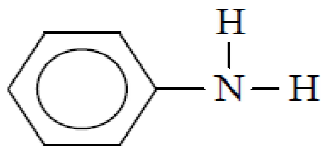
Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Wood Head reprisent la synthèse de la PANi, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANi.

Néanmoins, c'est en 1986 que Mac Diarmid décrit la PANi comme un nouveau polymère conducteur.

Le prix Nobel de Chimie 2000 a été décerné à MacDiarmid et col, pour leurs travaux sur ces matériaux [31].

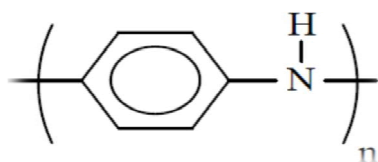
CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

• Formule chimique de monomère



La formule du monomère aniline est C_6H_7N

• Structure de la polyanilin



Pour la polyaniline, on écrit $-(C_6H_5N)_n-$, si l'on a n motifs monomères. La structure simplifiée de la PANi est la suivante :

III.2.2. Synthèse électrochimique de polyaniline

La synthèse par voie électrochimique permet un contrôle fin des étapes d'initiation et terminaison et procède stoechiométriquement du point de vue électrochimique [32].

En plus ; les réactions électrochimiques sont souvent plus propres que les procédés chimiques, les méthodes généralement utilisées pour ce mode de synthèse sont de plusieurs types :

- Intensiostatique (ou à courant constant) : classiquement une valeur de densité de courant adéquate sur une électrode de platine.
- Potentiostatique (ou à potentiel constant) : ceci conduit généralement à des dépôts poudreux, peu adhérents à l'électrode.
- Balayages en potentiel (cycles) : cette technique donne un polymère fortement adhérent à la surface de l'électrode. Des films épais et pelables peuvent être fabriqués. Ils sont conducteurs électriques [33].
- Ces films à l'état oxydé sont des cations polyanilin. La charge est équilibrée par incorporation de contre-anions provenant de l'électrolyte présent dans la solution [32].

III.3. GLUCOSE

III.3.1. Structure chimique

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Le glucose fait partie de la famille des glucides. Il est un Monosaccharide (sucre simple) naturellement présent dans tous les êtres vivants sur Terre et leur source d'énergie la plus importante.

Les glucoses sont des sucres de formule brute $C_6H_{12}O_6$. Le mot « glucose » provient du grec ancien qui désignait les vins doux ou liquoreux, voire le moût. Le suffixe -ose est un classificateur chimique précisant qu'il s'agit d'un glucide.

Comme il ne peut être hydrolysé en glucides plus simples, il s'agit d'un ose, ou monosaccharide. La présence d'un groupe carbonyle de fonction aldéhyde dans sa forme linéaire en fait un aldose tandis que ses six atomes de carbone en font un hexose ; il s'agit par conséquent d'un Aldo hexose.

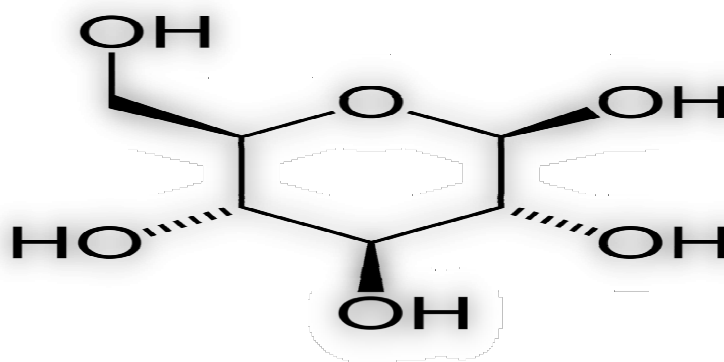


Figure III.3.1 : Structure de Glucose

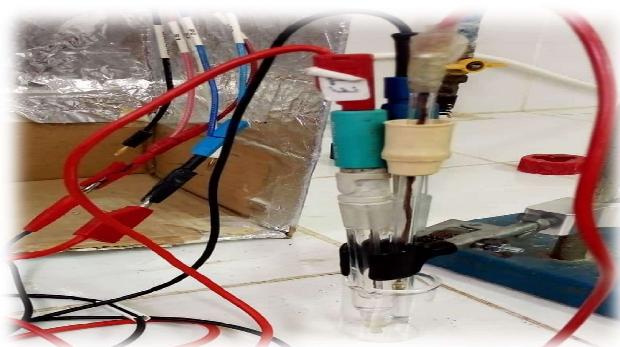
III.4. Dispositif électrochimique

Le montage expérimental que nous avons utilisés (Figure III.4) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ301, Radiometer Analytical) piloté par un ordinateur qui enregistre les données.

La température de l'électrolyte est contrôlée pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostat.

III.4.1. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure III.4.1(a)).



CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Figure III.4.1(a) : cellule électrochimique a trois électrodes (Les Un système à trois électrodes)

a. L'électrode de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Les valeurs de potentiel de référence E_{ref} par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales a 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl SAT.) et à 0,197V pour celle au chlorure d'argent (KCl SAT.) à 25 °C.

Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante: $(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ESC} + (-0,042)$, les potentiels étant exprimés en volt.

b. La contre électrode ou électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, ce montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogramme

Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail. Est un fil de platine de 1mm de diamètre, permettant au courant de traverser la cellule.

Électrode auxiliaire



Electrode de référence



CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

c . L'électrode de travail

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel.

En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner.

De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible.

Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents, tel que :

Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages). Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple).

Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemples L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser.

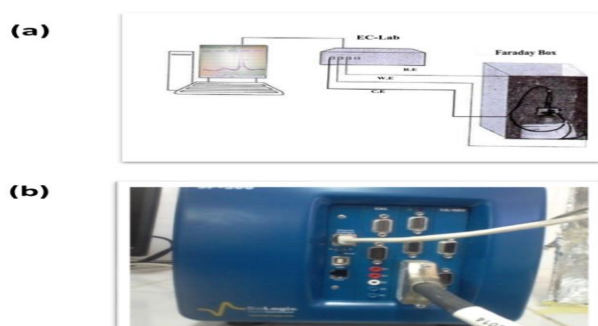


figure III.4.1(b) : (a) Schéma du dis positif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC Lab), (b) photographie de l'appareil.

III.5. Produits chimiques et biologiques utilisés

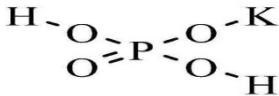
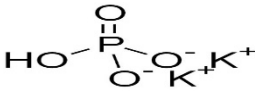
III.5.1. Préparation de solution électrolyte

- Préparation de la solution tampon

Tableau III.5.1(a) : Préparation de la solution tampon

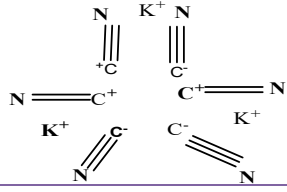
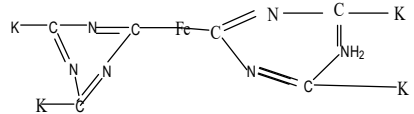
Les sels	Produits utilisées	Structure	La quantité	Volume
----------	--------------------	-----------	-------------	--------

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Sel	H_2KPO_4		6800 mg	500ml
Sel	HK_2PO_4		7050mg pour ajuster le PH a 6.738	

- Préparation de ferreu

Tableau III.5.1 (b) : préparation de ferreu

Les sels	Produit utilisée	Structure	La quantité	Volume
Sel (rouge)	$K_3Fe(CN)_6$		820mg	500ml
Sel (jaune)	$K_4Fe(CN)_6$		920mg	
Un acide	KCl	$K - Cl$	3720mg	

- Préparation des échantillons

Les solutions filles ont été diluées dans des solutions tampon à partir de la solution mère (10^{-2} mol/l) jusqu'à une concentration de 10^{-5} mol/l .

III.6. Protocole de nettoyage de l'électrode de travail

La propreté du milieu ainsi que le matériel utilise est une étape préliminaire pour réussir les manipulations.

Après la fermeture de la cellule électrochimique avec du para film, une solution d'acide acétique est versée dans la cellule pour la nettoyer.

Pour l'électrode de travail, le nettoyage se fait en deux étapes ; lavée puis traitée dans l'éthanol pendant 10 min sous ultrasons, dans une deuxième étape, l'électrode est nettoyée par une solution de NaOH (0.1 M) par voltamètre cyclique a 50 mV/s et un balayage de potentiel de (-0.8 a 0.8)V par rapport a une électrode de référence Ag/AgCl.

L'électro-polissage de l'électrode est réalise jusqu'a l'obtention de Voltamogrammes superposables (Figure III.6(a)).

Après ce traitement, l'électrode est rincée abondamment a l'eau puis séchée.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

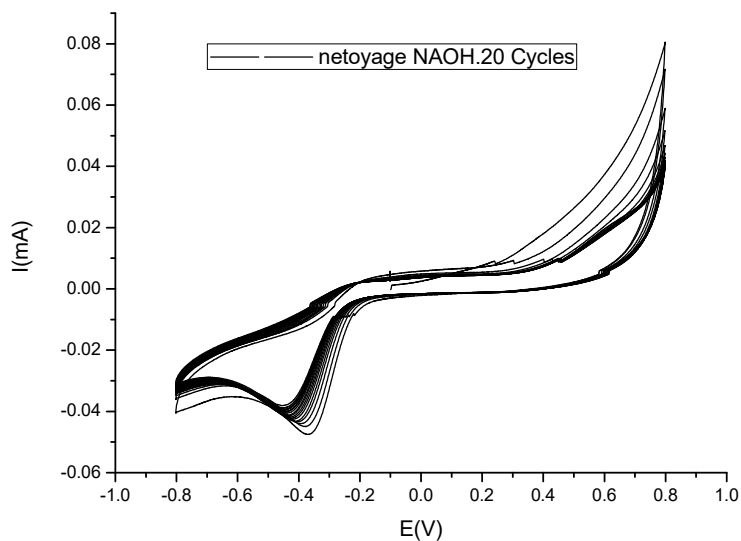
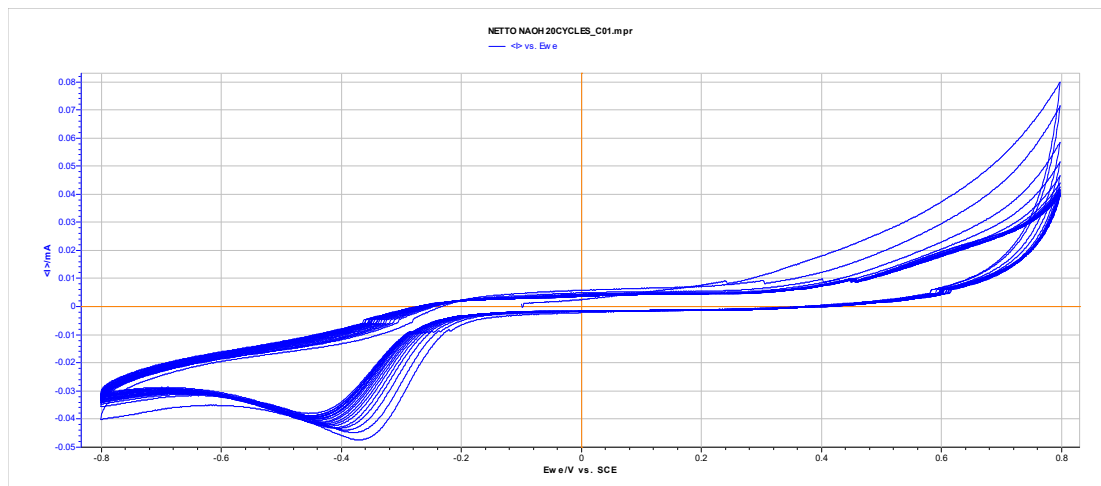


Figure III.6 (a) : Voltammogramme relatifs a l'activation par 20 cycles d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de NaOH (0.5M) a $V=50$ mV/s.

La (FigureIII.6.(b))présente un exemple de voltammogramme au cours de nettoyage de l'électrode de carbone vitreux.

Une amélioration des intensités des pics anodiques et cathodiques et une diminution de la différence de potentiel sont observées après nettoyage.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

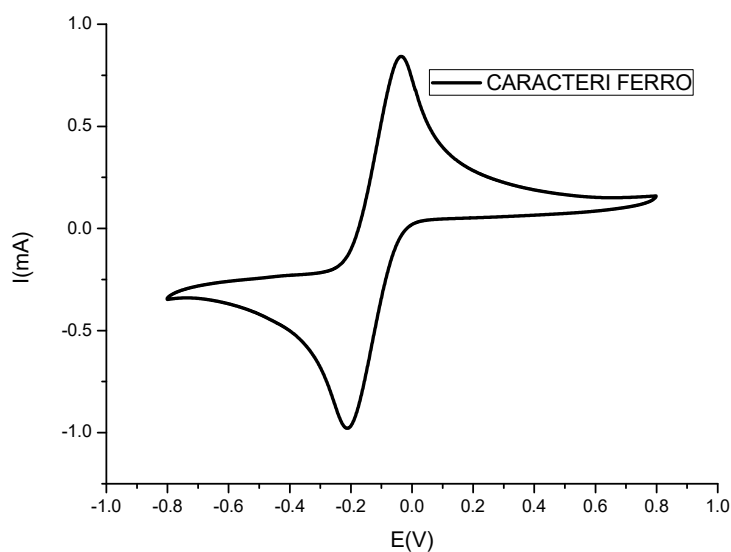


Figure III.6 (b) : Voltammogramme de l'électrode de carbone vitreux , en milieu contenant 0.1mM de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$; $v = 50$ mV/s.

III.7. Fonctionnalisation de l'électrode de carbone vitreux

III.7.1. Electrodéposition du polymère

L'électrodéposition est un moyen de conception de surfaces qui permet d'exploiter un monomère par diverses réactions chimiques.

L'adsorption du polyaniline a la surface de l'électrode peut se faire grâce aux différents sites d'accrochages qui sont les groupements nitro, amino et le système aromatique.

L'oxydation et la réduction des l'anilines ont été étudiées dans des solutions (neutre et acide) de milieux aqueux mais aussi dans des milieux organiques par voltamètre cyclique [30].

Dans notre travail, le dépôt de polymère a été réalisé par voie électrochimique a l'aide de la voltamètre cyclique en utilisant l'électrolyte support l'acetonitrile contenant la 91uL d'aniline (0.1M) et le H_2SO_4 (0.5M) .

La (figure III.7.1) montre le spectre des Voltammogrammes cycliques enregistrés au cours de l'électrodéposition de 20 cycles de poly aniline.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

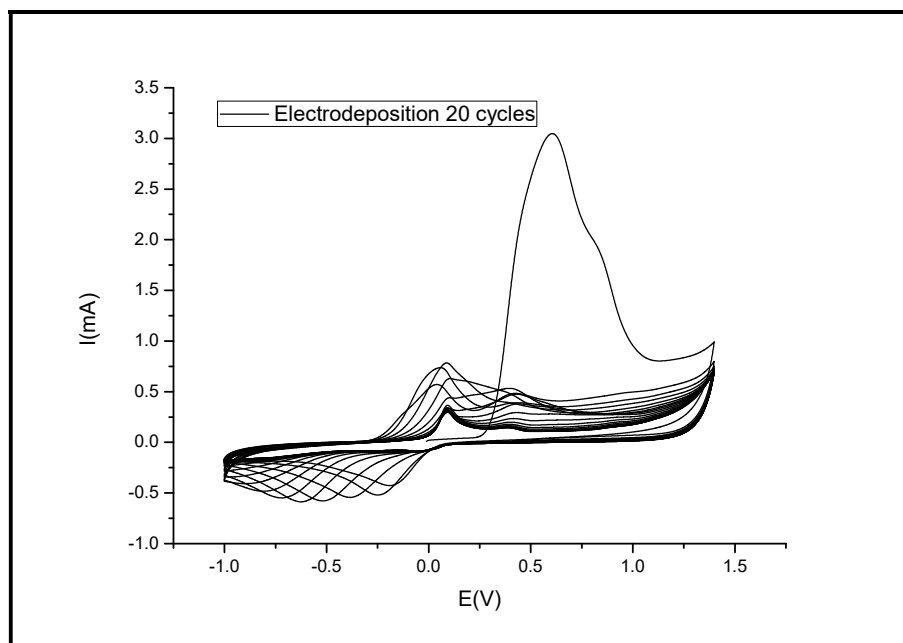
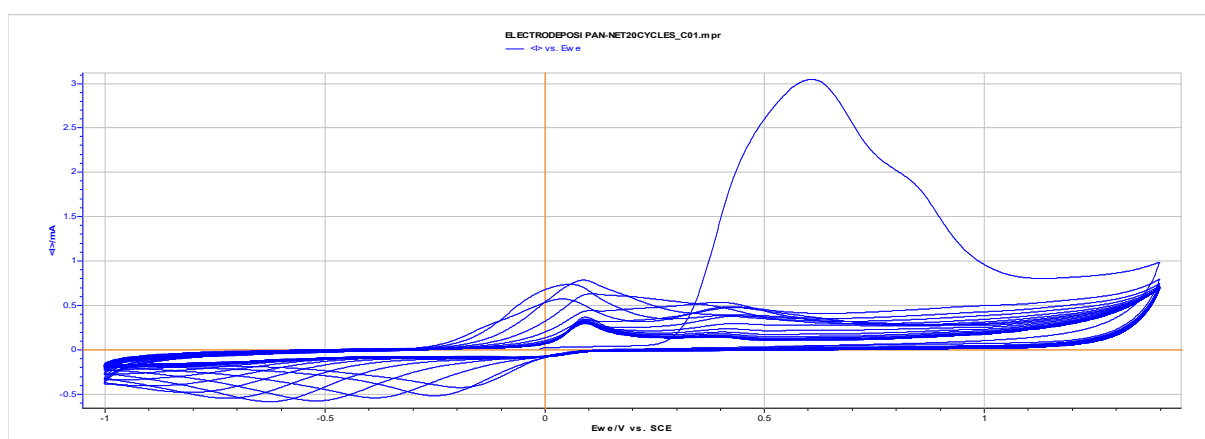


Figure III.7.1 : Voltammogramme cyclique successif d'électrodéposition obtenus avec une électrode de CARBONE VITREUX/NET/PAN dans une solution de H_2SO_4 (0.1M). Vitesse de balayage 50 mV/s.



La variation du courant est enregistrée quand le potentiel varie -1 V et 1,4 V. Pour le premier cycle, un pic apparaît vers 0,05V qui correspond à l'oxydation du 2A impliquant l'électrodéposition du film de polymère à la surface de l'électrode.

La formation de la couche de polymère progresse au fur et à mesure que le nombre de cycle augmente ce qui provoque une diminution de l'intensité du courant.

III.7.2. Caractérisation par voltamètre cyclique

La voltamètre de la surface de l'électrode modifiée est mesurée en présence d'un couple réversible $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

Les pics du processus d'oxydoréduction diminuent après l'électrodéposition, ce qui indique l'accrochage de la couche de la membrane à la surface de l'électrode.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Le voltammogramme des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de carbone vitreux. présenté dans la Figure (III.7.1) fait apparaître un pic d'oxydation à $E_{pa} = 0.476 \text{ V}$ et un pic de réduction à $E_{pc} = 0.390 \text{ V}$, La différence ΔE_p entre carbone vitreux nue et modifier est plus importante et l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction de l'électrode modifiée diminuent, indiquant que le transfert électronique vis-à-vis de l'espèce électroactive $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ est plus lent sur carbone vitreux modifier.

Ceci confirme que le couple redox présent en solution n'arrive pas à atteindre facilement la surface de l'électrode après sa modification par une couche de la membrane.

A titre d'exemple on montre sur la Figure (III.7.1)

III.7.3. Principe électropolymérisation

Le principe consiste à créer un complexe de pré-polymérisation (PPC) entre la fonction monomère et la molécule cible (ou Template) avec des liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogènes.

Un réticulant (ou cross-linker) est utilisé dès le début de la polymérisation pour former un réseau réticulé en trois dimensions dans lequel la molécule cible est piégée par les interactions interraciales établies lors de l'étape de la PPC

A cette étape, il est important de souligner l'importance de la conformation des liaisons au niveau de la cavité formée .

Ainsi, le complexe moléculaire formé entre la molécule cible et les monomères fonctionnalisés est fixé à l'intérieur du réseau polymérique tridimensionnel grâce à l'utilisation d'un réticulant approprié.

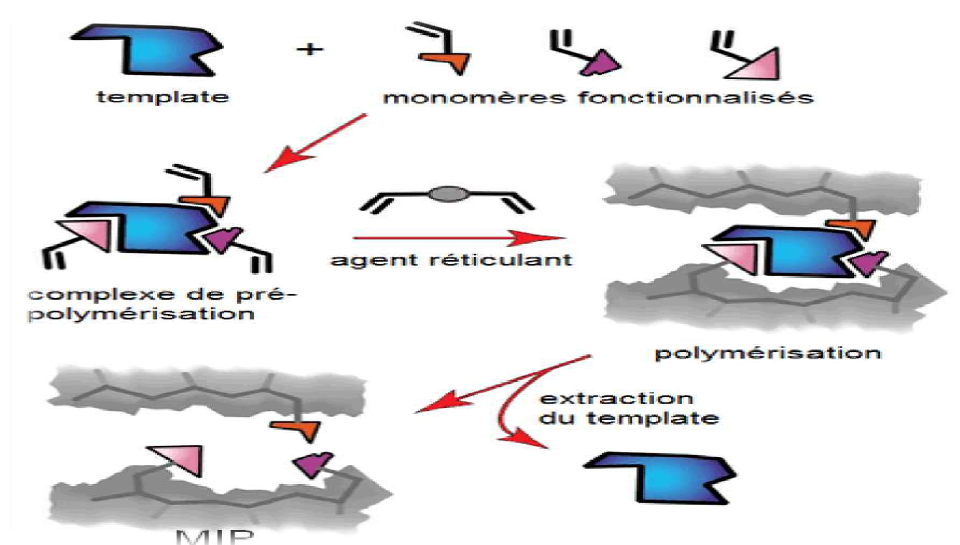


Figure III.7.3 Principe de préparation des MIPs

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Avant de commencer la préparation de capteur, la surface de L'électrode de travail a été nettoyée par l'éthanol, puis par un rençage a l'eau distillée.

La gamme de potentiel appliquée varie de (-1 a 1.4 V) a une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Un choix judicieux du monomère est crucial pour réussir cette étape dans le but de créer une grande affinité entre le polymère et la molécule cible(GLUCOSE).

En outre, le mélange contenant 91ul de l'aniline qui est le monomère, 0.1M de GLUCOSE qui est la molécule cible et le tout a été préparé dans une solution de H₂SO₄ (0.5 M) qui est l'électrolyte support.

Cette étape a été effectuée par la voltamètre cyclique (VC) pendant dix cycles dans une plage de potentiels entre (-1 et 1.4 V) avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La (FigureIII.7.3) résume les étapes de la formation du nano composite PAN/NET/GLUCOSE sur une électrode de carbone vitreux. Afin d'atteindre une sensibilité élevée de la détection de Glucose, l'optimisation de la concentration de la cible a été étudiée.

Le but de cette étape est de déterminer la concentration de la glucose réagissant complètement avec (0.1M) de l'aniline immobilisée sur la surface de l'électrode.

III.8. Réponse électrochimique du capteur vis-à-vis de GLUCOSE

La réponse du capteur a été mesurée après l'injection des différentes concentrations de glucose, en présence de PBS pH 6.738 , (Figure III.8).

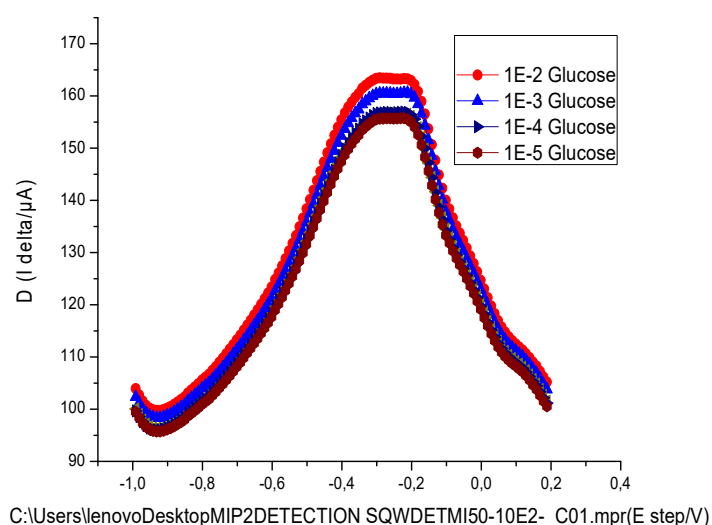


figure III.8.(a) : Voltammogrammes de SQW relatifs à la détection de GLUCOSE dans un milieu de PBS (0,1M), pH=6.738 par la technique NIP .

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

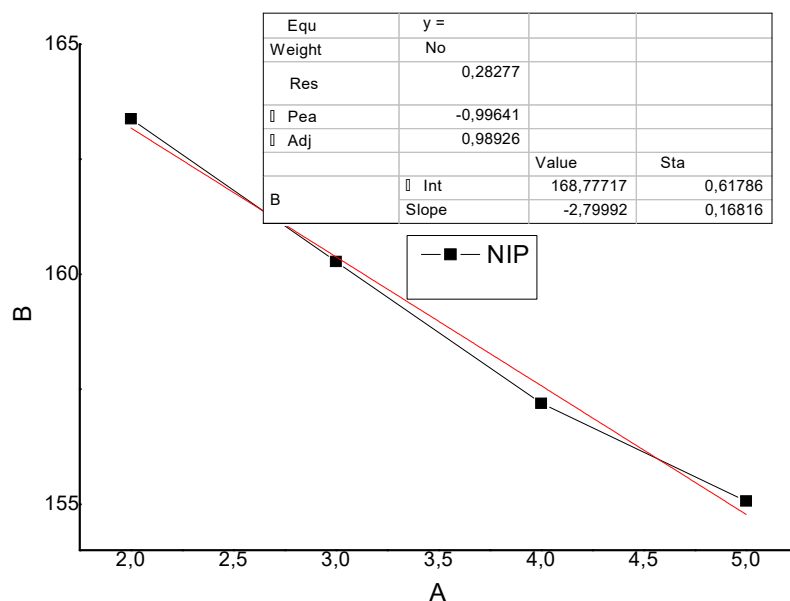


Figure III.8.(b) : Voltamogrammes de SQW (A) et courbes de calibration (B) pour la détection de GLUCOSE par l'électrode CV/PAN/NET réalisés dans une solution de PBS (0,1M) à pH=6.738 .

D'après la figure (III.8(b)) relative à la détection de glucose par l'électrode de carbone vitreux modifiée, on remarque une augmentation des pics de courant lorsque la concentration de La GLUCOSE augmente , Pour améliorer les performances de la couche de polymère adsorbée et les résultats de détection, nous avons utilisé la technique de l'empreinte moléculaire.

III.9. Etude par la technique de l'empreinte moléculaire

III.9.1. Caractérisation par voltamètre cyclique

Les mesures par voltamètre cycliques sont effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

L'électrode de carbone vitreux modifiée dans un premier temps par une couche de mélange de polymère et la molécule cible (GLUCOSE).

La réactivité de l'électrode modifiée vis-à-vis de la sonde redox est donnée par la figure (III 9.1.)

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

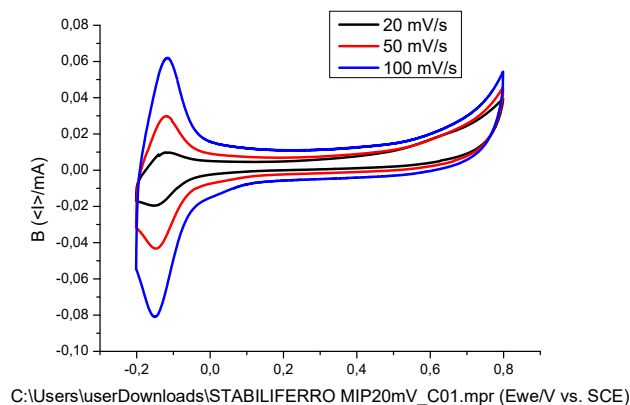
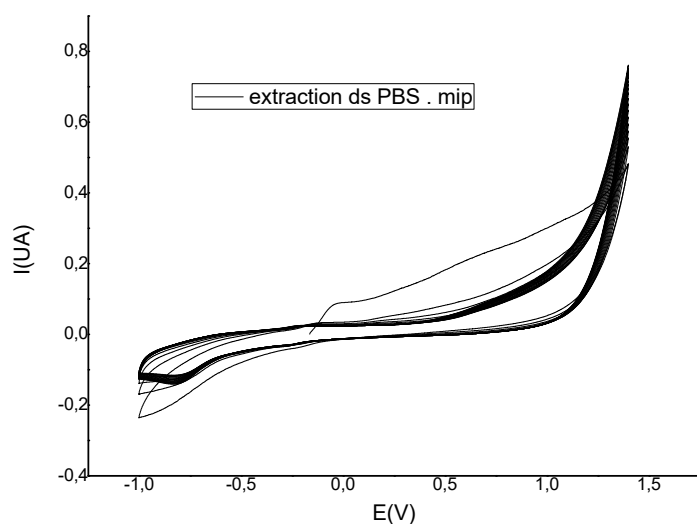


Figure III.9.1(a) : Voltamètre cyclique d'une électrode de CV/ (Glucose) en présence du $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (1mM) dans une solution aqueuse de KCl (0,1 M) à différentes vitesses de balayage.

Après le procédé de polymérisation, la molécule cible est extraite de la matrice laissant une cavité tridimensionnelle bien définie avec des fonctionnalités bien orientées dans le réseau polymérique réticulé.

L'extraction se fait par voltamètre cyclique dans une solution PBS (pH=6.738).



La figure III.9.1(b) : illustre les Voltammogrammes cyclique de l'électrode de CV/PAN/NET/Glucose) après 20 cycles de polymérisation dans une solution PBS (pH=6.738).

III.9.2. Caractérisation par SQW du capteur vis-à-vis de glucose

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Avant chaque mesure électrochimique, les électrodes sont stabilisées dans un tampon PBS (0.1M) a pH=6.738.

Des petits volumes de solution de GLUCOSE sont ensuite injectés par SQW, cela permet l'obtention des Voltamogrammes suivant.

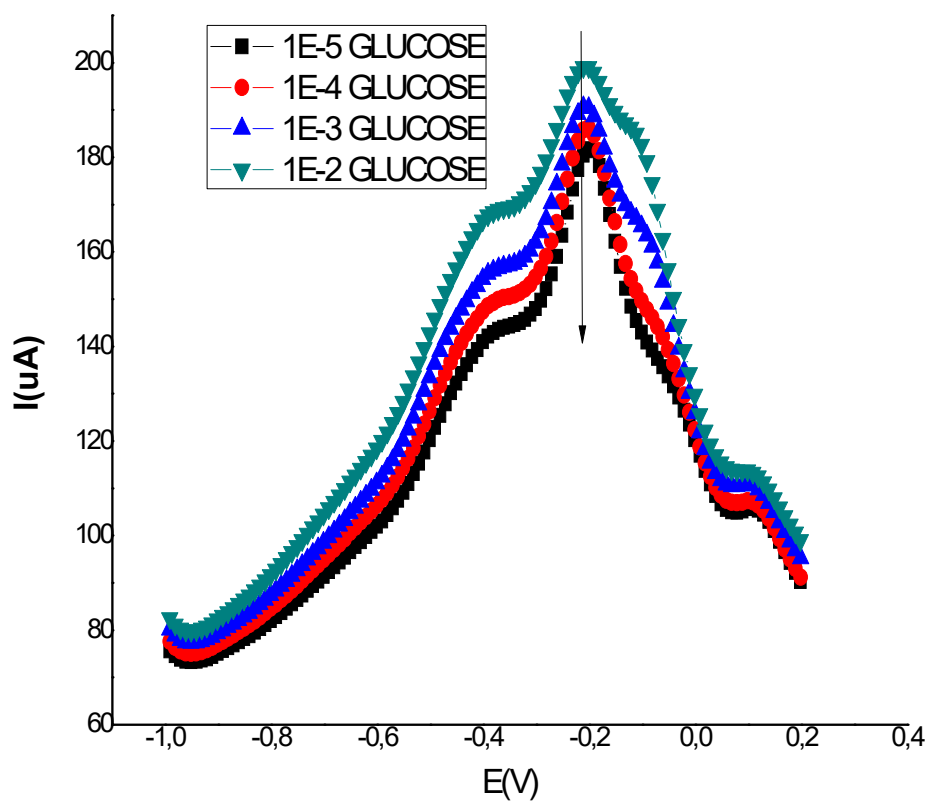


Figure III.9.2(a) : Voltamogrammes de SQW relatifs à la détection de GLUCOSE dans un milieu de PBS (0,1M), pH=6.738 par la technique MIPs.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

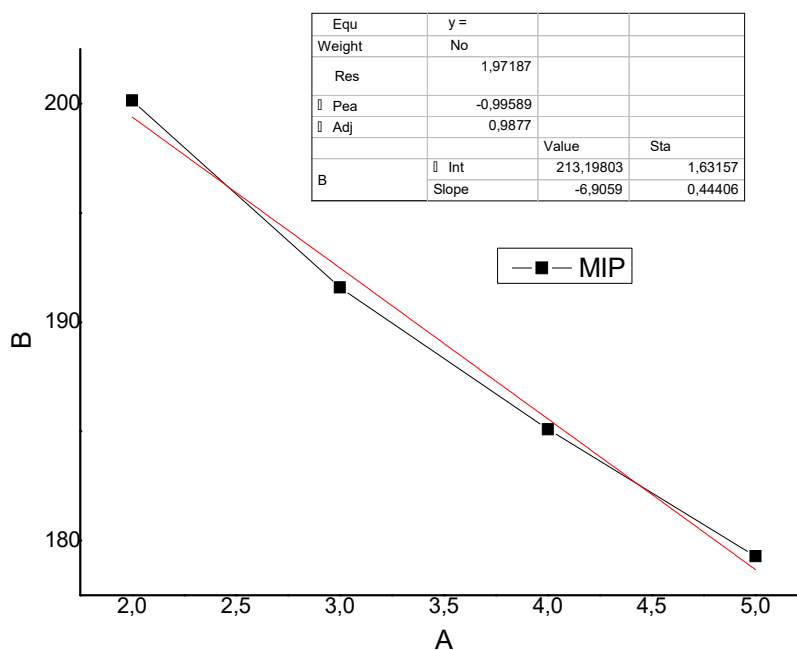


Figure III.9.2(b): Courbe d'étalonnage relatif à la détection GLUCOSE par MIP.

Les Voltamogrammes de la figure(III.9.2(b)) montrent la présence d'un pic d'oxydation qui apparait vers $-0.203V$ / (Ag/ AgCl/ KCl saturée) ce qui confirme les propriétés électro-actives de la couche à base de polyaniline vis-à-vis de glucose. Aussi, le courant des pics augmente avec la concentration de ce dernier .

La figure(III.9.2(c)) présente les caractéristiques de la sensibilité de l'électrode modifiée.

En effet, l'électrode modifiée CV/PAN/NET /GLUCOSE présente une sensibilité de $-0,2799 A/mol.L^{-1}$ définie sur un domaine de linéarité de 10^{-2} à 10^{-5} M de Glucose , alors que la technique de l'empreinte moléculaire présente une sensibilité de $-0,6905 A/mol.L^{-1}$.

Ce résultat montre l'intérêt de cette technique dans l'amélioration du processus de détection .

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

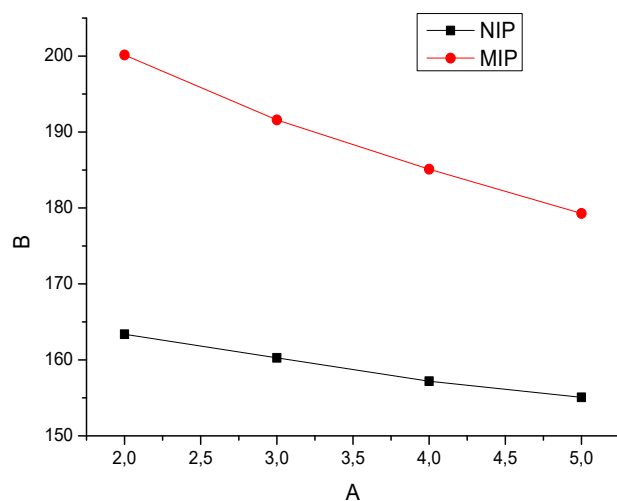


Figure III.9.2.(c) : Courbes de calibration pour la détection de glucose par (A) l'électrode CV/PAN/GLUCOSE réalisés dans une solution de PBS (0,1M) à pH=6.738 (B) MIPs.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons modifié une électrode de carbone vitreux électrochimiquement par le polymère conducteur le poly aniline.

La caractérisation de cette électrode s'est faite à l'aide d'une sonde redox par Voltamètre cyclique.

Nous avons par la suite démontré la possibilité d'appliquer Le système élaboré comme capteur pour la détection GLUCOSE.

La sensibilité et les performances chimique de ce capteur vis-à-vis de glucose ont été améliorées par l'utilisation de la technique de l'empreinte moléculaire.



CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de la thèse sur les matrices moléculaires imprimées pour la détection du glucose est de développer des matériaux spécifiques capables de reconnaître et de détecter la présence de glucose dans un échantillon. La construction d'un capteur de glucose MIP implique généralement les étapes suivantes :

Les monomères sont sélectionnés pour leur capacité à interagir avec le glucose.

Ces monomères sont ensuite polymérisés autour de la molécule cible (le glucose) pour former une structure tridimensionnelle, les monomères sélectionnés sont polymérisés pour former la matrice.

Une fois la polymérisation terminée, la molécule cible (le glucose) est éliminée de la matrice, laissant derrière elle les sites de reconnaissance 3D correspondant spécifiquement au glucose.

La matrice obtenue est ensuite utilisée pour détecter la présence de glucose dans l'échantillon. Lorsque le glucose est présent, il se lie aux sites de reconnaissance dans la matrice, ce qui peut entraîner un changement mesurable de certaines propriétés physiques ou chimiques.

Les performances analytiques du capteur développé ont été étudiées à l'aide de la technique de voltamètre à onde carrée (SQW). Résultats encourageants, excellente sensibilité.



RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

Référence bibliographique

Référence bibliographique

- [1] A.Boucherifi, Djalal-Eddine & kwangaya, I.Ibrahim ,Etude et réalisation d'un capteur de température basé sur le ds18b2, Master, Université aboubekr belkaïd – tlemce, Juin 2016, Page **21**.
- [2] KH.Zinoubi,Langue électronique à base d'un réseau de capteurs chimiques et biologiques pour le contrôle et l'analyse des mélanges liquides, Université de monastir, page **27-28**.
- [3] M.Boucebssi, A.Medjber, Conception et réalisation d'un système domotique par gsm, Master, Université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2017, Page **05-06**.
- [4] GEORGES ASCH ; BERNARD POUSSERY ; LES CAPTEURS EN INSTRUMENTATION INDUSTRIELLE ; ANCIEN PRESIDENT DU COMITE « CAPTEURS » AU MINISTERE DE LA RECHERCHE ET DE L'INDUSTRIE ; 11 RUE PAUL BERT, 92240 MALAKOFF ; DUNOD, 1983, 2006, 2010, 2017 ; page **27-28**
- [5] A.Bougharouat, Modification de la sensibilité d'un qcm (quartz cristal microbalance) par le dépôt dessus de films minces élaborés par plasma à partir de vapeurs de Téos, Université mentouri-constantine, 2009, Page **04-05** .
- [6] A.djaalab , Développement et modélisation de (bio)capteurs électrochimiques pour la détection de l'amlo dipine et de la pénicilline en phase aqueuse; doctorat, Université htar badji mokhtar,2019, Page **07_09**.
- [7] Abbou Ameer, Les biocapteurs a base des polymères,Licence,Université Mohamed el bachir elibrahimi –bordj Bou Arrerid, 2013, Page **07**.
- [8] Khanfar.Naim, Etude et réalisation d'une carte électronique destinée au chronométrage des duréde gel dans un milieu froid, Master, Université larbin ben m'hidi de Oum el bouaghi, Juin 2017, Page **18** .
- [9] A.T. mai, Développement des biocapteurs électrochimiques a base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse

Référence bibliographique

, L'université Claude Bernard - Lyon 1, Novembre 2004, Page **18_25-26** .

[10] L.oularbi, Étude de nanocomposite poly pyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques; thèse de doctorat, Université Hassan ii de Casablanca, Juin 2018, Page **22-23** .

[11] Les Capteurs Électrochimiques Et Biochimiques, Page **61-62-88**.

[12] M. Marrakech, D´développement et optimisation de biocapteurs `a base de biomolécules et de micro-organismes sur microélectrodes interdigit´ees, Docteur, École centrale de Lyon ´ école doctorale chimie, proc ´ Ed´ es, Environnement , Decembre 2006, Page **09** .

[13] H. Barthou, Élaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale, Thèse en cotutelle, université de monastir, Novembre 2006, Page **4-5** .

[14] K.M. Rosine. Pélagie, Mise en œuvre des surfaces spécifiques en vue de la détection de bactéries pathogènes par diffusion raman, Université de yaoundé i et docteur en physique de université du Maine, Mai 2011, Page **04_17**.

[15] Touati Amina , Élaboration de nouveaux capteurs chimiques et biocapteurs sélectifs pour la détection du zinc et de l'urée dans les milieux réels, Thèse docteur, Génie des procédés , Université de badji Mokhtar Annaba , 19/10/2017 , Page **47- 62** .

[16] Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus , Application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires, Thèse Doctorat, Génie des procédés et de l'environnement, Université Toulouse- Paul Sabatier , 7 /11/ 2008, Page **34**

[17] H.Nesrine, Elaboration et caractérisation d'un matériau d'électrode composite: «polymère complexant- cobalt», application en électro catalyse, magister, Université Ferhat Abbas – Sétif; 01/07/2009,Page **31**.

Référence bibliographique

[18] Ferhat Mouloud ,Khelfallah oualid-abderahmane, Préparation et caractérisation d'un nanocomposite à base d'un polymère conducteurs/oxyde métallique pour application dans des super condensateurs, Déplombe master, Chimie des matériaux, Université Mohamed bougera- boumer, 01/07/2019, Page **22** .

[19] N. Etude, électrochimie des dérivés de l'acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique, Diplôme de magister, Chimie appliquée, Université du 20 août 1955 – Skikda, 22 / 04 / 2010, Page **24** .

[20] M.Benbouda, Synthèse et comportement spectroscopique et électrochimique d'un nouveau composé inique. détection et activité biologique de ses complexes métalliques comme agents antibactériens et antifongiques, Mémoire de master, Génie des procédés pharmaceutiques, Université Sétif 1, 21 /6/2014, Page **21**.

[21] Benyouce.F.Z , Préparations des polymères empreintes ioniques à base de poly pyrrole, mémoire de master ,Électrochimie des matériaux , Université Ferhat Abbas sétif-1 , 21juin2014 , Page **23-29**.

[22] Geneviève Grange, Détection de matériaux énergétiques dans les eaux naturelles souterraines par spectroscopie de résonance des palmons de surface portable, Chimie, Université de Montréal, 3/2017, Page **19**.

[23] Belgacem Rihanna, préparation d'un capteur électrochimique a base d'un polymère à empreinte moléculaire combiné avec l'oxyde de graphe réduit par un extrait de plante pour la détection des polluants organiques, Diplôme de master académique, Génie chimique, Université kasdi-merbah Ouargla, 14/06/2022, page **2-15**

[24] Be labbes Rima, Détection des métaux lourds par la voltamètre à vague carrée, Diplôme De Master, Electrochimie des matériaux, université Sétif -1- ,23/6/2014, page **14**.

Référence bibliographique

- [26] Heeler. A.J.Semiconducting and Metallic Polymer: The Fourth Génération of Polymeric Matériaux (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, page **2591–2611**.
- [27] M. El Rhazi, Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1992).
- [28] S. Sadik, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) . page **283**
- [29] J.ROOVERS, « Organic Cyclic Polymer”, In : J.ASEMLYEN, « Cycle Polymères”, 2^{ème} édition, New York, Kluwer académique Publisher, 1994, page **347-384**.
- [30] N.V. BLINOVA, J. STEJSKAL, M.TRCHOVA, J. PROKES, M. OMASTOVA, “Polyaniline and Polypyrrole : a Comparative Study of the Préparation” *European Polymer, Journal* Vol. 43, 2007, page **2331–2341**.
- [31] G. RAMYA, C. RENUGADEVI, CHEPURI R.K. RAO, D.C. TRIVEDI, “Investigations on Pyridine-3-Sulphonic Acid Doped Polyaniline and Polypyrrole : Metal loading Through Dopant Molécules”, réactiver and functional polymers, Vol.68, 2008, page **701–709**.
- [32] L.DUIC, « Polyaniline :ElectrochemicalSynthesis », In : J.C.SALAMONE, « Polymeric Materials Encyclopedia », [CDROM], Cleveland : CRC Press Inc, 1996.
- [33] A.EFTEKHARI, M.HARATI, M.PAZOUKI, “Electrochemical Synthesis of Polyaniline Macro-tubes on Aluminium Substrate”, *Synthetic Metals*, Vol.156, 2006, page **643**.

Résumé :

la matrice à empreintes moléculaires pour la détection de glucose est une méthode basée sur la création d'une matrice polymère contenant des sites de liaison spécifiques au glucose.

Cette matrice permet de capturer et de quantifier les molécules de glucose présentes dans un échantillon, offrant ainsi une méthode sensible et précise pour la détection de glucose.

Mots clés : GLUCOSE, Noir, Trichrome (NET), NIP, MIP, Polymère, Conducteur, SQW .

ملخص :

المصفوفة المطبوعة جزيئياً للكشف عن الجلوكوز هي طريقة تعتمد على إنشاء مصفوفة بوليمر تحتوي على مواقع ربط محددة للجلوكوز.

تسمح هذه المصفوفة بالتقاط وتحديد كمية جزيئات الجلوكوز الموجودة في العينة ، مما يوفر طريقة حساسة ودقيقة للكشف عن الجلوكوز.

الكلمات المفتاحية : جلوكوز ، اسود ثلاثي لبروم ، بوليمار ، موصل ،

NIP, MIP.SQW. NET

Abstract :

The molecularly imprinted matrix for glucose detection is a method based on the creation of a polymer matrix containing specific binding sites for glucose.

This matrix allows the capture and quantification of glucose molecules present in a sample, thus offering a sensitive and precise method for the detection of glucose.

Keywords : GLUCOSE, Trichome Black (NET),NIP, MIP , Conductive Polymer, SQW .