

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR
KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES & DE
TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم الهندسة الصناعية

No. Réf. :19/ 06 /2023

Mémoire

Présenté par : **BOUZEKRI FAHIMA & GHELOUDJ LAMIA**

Pour obtenir le diplôme de **MASTER (LMD)**

OPTION : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Matrice à empreintes moléculaires pour la détection d'acide urique

Soutenu le 19/06/2023 devant la commission d'examen composée de :

M.	DR. A . Makhlouf	Président
M.	DR. N. Macheri	Directeur du Mémoire
M.	DR. K. Djefal	Examineur

Année universitaire 2022/2023

Mots Clés : Capteur, membrane, voltammétrie cyclique, le voltamètre à onde carrés.

Résumé

Dans ce travail un nouveau capteur pour la détection d'acide urique est développé le capteur est basé sur la modification de l'électrode de carbone vitreux. La réponse de ce capteur a été analysée par la voltammétrie et cyclique et voltammétrie à onde carrées.

La détection d'acide urique effectuée par le technique de voltamètre à ondes carrées montre que le capteur est très performant, ces résultats sont encourageant pour de futures recherches qui pourraient faire de ce capteur une véritable option pour la détection de l'acide urique.

ملخص :

في هذا العمل تم تطوير مستشعر جديد لكشف الحمض البولي وهو مستشعر قائم على تعديل قطب كهرباء الكربون. تم تحليل استجابة هذا المستشعر عن طريق قياس الفولتميتر وفولتميتر الموجة الدورية والمربعة. إن الكشف عن حمض ليوريك بواسطة تقنية الموجة المربعة الفولتميتر يظهر أن المستشعر فعال للغاية ، وهذه النتائج مشجعة للأبحاث المستقبلية التي يمكن أن تجعل هذا المستشعر خيارًا حقيقياً للكشف عن حمض ليوريك.

الكلمات المفتاحية : حساس، غشاء، قياس الجهد الدوري ، مقياس جهد الموجة المربعة.

Abstract:

In this work a new sensor for the detection of uric acid is developed. The sensor is based on the modification of the carbon worm electrode. The response of this sensor was analyzed by voltammetry and cyclic and square wave voltammetry.

The detection of uric acid carried out by the square wave voltammeter technique shows that the sensor is very efficient; these results are encouraging for future research which could make this sensor a real option for the detection of uric acid.

Key Words: Sensor, membrane, cyclic voltammetry, Swv.

Remerciements

Nous sommes arrivés au bout de ce travail qui est le résultat d'un cheminement de tout un parcours pédagogique et a duré ces cinq dernières années dans l'enseignement supérieur.

Nous remercions d'abord **Allah** le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pendant notre projet Toute notre gratitude va à notre encadreur

Dr.Mecheri Nassira pour ses précieux conseils, son aide, ses orientations et ses encouragements durant toute la période du travail de recherche et d'expérimentation.

Nous remercions vivement le directeur du laboratoire de recherche LCIP et plus particulièrement l'équipe d'électrochimie et corrosion de nous avoir accueilli et mis à notre disposition tous les moyens nécessaires.

Nous adressons nos chaleureux remerciements à

**Tous les professeurs du département de génie des
procédés de l'environnement**

De l'université Abbes laghrour khenchela pour les connaissances acquises, et les conseils prodigués au cours de ces années.

Nos vifs remerciements vont à l'ensemble des membres du jury qui ont bien voulu examiner notre travail. Un grand merci à nos parents et tous ceux qui ne sont pas cités ici et qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de ce projet.

Merci à tous.

Dédicace

Je dédie cet humble travail à ma chère mère et à mon merveilleux père pour leur soutien et leurs sacrifices toutes ces années pour moi, et je dédie aussi ce travail A tous mes chers frères Aissam et Rabie A tous mes sœurs Hayat, Nawal, Donia et Mounira.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé à accomplir cet humble travail avec patience et amour, en particulier mes merveilleuses amies Houria, Samia et Imane

Je remercie chaleureusement le Dr .Macheri Nassira Pour les efforts qu'elle a faits avec moi malgré ses conditions de travail difficiles.

A Mes collègues à tous mes enseignants de la promotion 2023 je remercie beaucoup.

Fahima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, à ma très chère Mère, et mon père, leur soutien
et sacrifices, Je vous aime

Je le dédie aussi ce travail
A ma chère sœur **Nour el houda**.
À tous ceux qui me sont chers.

A Tous mes amis

Celles qui m'aident à réaliser ce modeste travail avec patience et amour, je
remercie
beaucoup.

A Mes collègues

A tous mes enseignants de la promotion **2023**.

Lamia

Sommaire

Sommaire.....	6
Introduction générale.....	11
Chapitre I. Généralités sur les capteurs.....	11
Introduction	14
I.1. Généralités sur les capteurs.....	14
I.1.1. Définition.....	14
I.1.2. Structure d'un capteur	15
I.1.3. Grandeur d'influence.....	15
I.1.4. Classification des capteurs	16
I.1.5. Paramètres caractéristiques des capteurs.....	17
I.2. Capteurs chimiques et biochimiques	19
I.2.1. Définition.....	19
I.2.2. Les couches sensibles.....	20
I.2.3. Méthodes de transduction	21
I.3. Capteurs électrochimiques	22
I.3.1. Rappel électrochimique	22
I.3.2. Classification des capteurs électrochimiques	26
I.3.3. Capteurs potentiométriques.....	27
I.4. Conclusion	29
Chapitre II. Les techniques des capteurs électrochimiques.....	31
Introduction	32
II. Les techniques électrochimiques appliquées aux capteurs.....	32
II.1. La voltammétrie cyclique	32
II.2.2. Voltampérométrie à ondes carrées SWV.....	35
II.2.1. MIP	37

II.2.3.1. Généralité	37
II.2.3.2 Principe de MIP.....	38
II.2.3.3. Elaboration des MIPs	39
II.2.3.4. Domaine d'application des MIPs.....	39
II.2.3.5. Caractérisation des MIPs	40
II.2.3.6. Caractérisation physico-chimique.....	39
Conclusion.....	40
Chapitre III. Résultats et discussion.....	42
Introduction	43
III.1. Les polymères conducteurs.....	43
III.1.2. Définition d'un polymère	43
III.1.2. Types de polymères conducteurs	44
III.2. La Polyaniline	45
III.2.1. Définition d'un Polyaniline.....	45
III.2.2. La structure de la polyaniline.....	46
III.2.3. La synthèse électrochimique de polyaniline.....	46
III.3. L'acide urique	47
III.3.1. Structure chimique.....	47
III.3.2. Propriété chimique	47
III.4. Dispositif électrochimique.....	47
III.4.1. Cellule électrochimique.....	48
III.5. Les produits chimiques et biologiques utilisés.....	51
III.5.1. Acide urique	51
III.5.2. Protocole de nettoyage de l'électrode de travail.....	53
III.5.3. Fonctionnalisation de l'électrode de carbone vitreux	54
III.6. Réponse électrochimique du capteur vis-à-vis d'acide urique..	60
III.7. Linéarité, limite de détection	61
Conclusion.....	64
Conclusion Générale.....	66

Symbole

(PVPP) : Polyanilines et les polyvinyles de para-phényle
(PCI) : Polymères conducteurs intrinsèques
(ENH) : Electrode normale à hydrogène
(PPC) : Complexe de pré-polymérisation
(PAN) : Poly aniline
(NET) : NOIR ERICHROME
(VC) : La voltammétrie cyclique
(SQW) : La voltammétrie a signaux carrée
(AU) : ACIDE URIQUE
(MIP) : Polymères à empreintes moléculaires

Liste des figures

Figure I-1 : Principe d'un capteur.	14
Figure I-2 : Structure de mesure.	15
Figure I-3 : Schéma de principe d'un capteur chimique.	20
Figure I-4 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.	24
Figure I-5 : Principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions... ..	27
Figure I-6 : Principe de mesure potentiométriques : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.	28
Figure II-1 : Voltamogramme cyclique d'un couple redox (système réversible).	33
Figure II-2 : Signal potentiel-temps typique de la voltampérométrie cyclique.	33
Figure II-3 : Exemple d'un voltampérogrammes cyclique pour un système lent.	34
Figure II-4 : Variation de potentiel en fonction du temps d'un Voltammogramme à onde carré.	36
Figure II-5 : Schématique d'un Voltammogramme à onde carrée, où : (A) pour un processus redox d'un système réversible et (B) représente celui d'un système irréversible.	37
Figure II-6 : Schéma de la polymérisation autour d'une molécule cible à empreintes.	38
Figure II-7 : Principe des polymères à empreintes moléculaires.	39
Figure III.1 : Exemple de quelques polymères conducteurs.	44
Figure III.2 : Schéma de la polyaniline	46
Figure III.3 : Structure de l'acide urique	47
Figure III.4 : Montage expérimentale.	48
Figure III.5 : Cellule électrochimique a trois électrodes Les Un système à trois électrodes.	44

Figure III.6 : (a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil.	46
Figure III.7: 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.	53
Figure III.8: Voltammogrammes de l'électrode de carbone vitreux), en milieu contenant 5mM de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$; $v = 50$ mV/s.	47
Figure III.9: Voltammogramme cycliques successifs 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.	56
Figure III.10: Principe de polymerisation	58
Figure III.11: Voltammogrammes de SQW relatives à la détection de A.URIQUE dans un milieu de PBS (0,1M), pH=7 par la technique NIP	60
Figure III.12: Courbe d'étalonnage relatif à la détection d'acide urique par NIP.....	61
Figure.III.13 : Caractérisation par SQW du capteur vis-à-vis d'acide urique.....	62
Figure III.14: Voltammogrammes de SQW relatives à la détection de A.URIQUE dans un milieu de PBS (0,1M), pH=7 par la technique MIPs.....	63
Figure III.15 : Courbe d'étalonnage relatif à la détection d'acide urique par MIP.....	63
Figure.III.16 : Courbes de calibration pour la détection de L'acide urique par (A) l'électrode CV/PAN/A.URIQUE réalisés dans une solution de PBS (0,1M) à pH=7 (B) MIPs.....	64

Liste des tableaux

Table I-1 : Grandeur mesuré et grandeur de sortie.	16
Table I-2 : Grandeurs mesurés et différents matériaux utilisés.....	17
Table III.1: Préparation de la solution tampon	51
Table III.2: Préparation de ferreu.	52
Table III.3: Comparaison de diverses méthodes de détection d'acide urique.....	62

Introduction générale

Dans les années passées Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce chimique sont généralement couteux et complexes et leurs résultats sont très lents. Au cours de ces dernières années, un intérêt grandissant a été porté à l'élaboration d'une nouvelle classe de dispositifs électrochimiques appelés capteurs électrochimiques. Ces capteurs sont en fait des électrodes modifiées de différentes façons, chimiques, électrochimiques, etc...

La modification chimique de surface d'électrodes peut conduire à des effets souhaitables tels que L'amélioration de la spécificité et de la sensibilité de l'électro analyse. Jour après jour, la recherche dans le domaine des capteurs électrochimiques évolue de manière exponentielle. Cependant, le principe de ces derniers reste le même.

Ces dernières années, le domaine des micros capteurs a connu un développement remarquable sous la pression de trois facteurs principaux:

- Le besoin en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans les domaines tels que l'environnement, la santé, l'agroalimentaire,
- La généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés;
- La recherche du moindre coût dans le domaine de l'analyse biomédicale ou environnementale.

Le premier chapitre présente des généralités sur les capteurs et particulièrement sur les capteurs électrochimiques. Dans ce chapitre, nous présentons la définition, les types des capteurs, les principes de fonctionnement, paramètres et caractérisation des capteurs Ensuite, nous avons mentionné le principe de l'électrochimie, l'existence, les conséquences sanitaires de le polluant étudiées dans notre travail.

Le deuxième chapitre contient la présentation du principe physique des différentes techniques expérimentales utilisées pour le développement des différents capteurs : les techniques électrochimiques (Voltampérométrie à ondes carrées SWV et la voltammétrie cyclique).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la réalisation d'une électrode carbone vitreuse, l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation du capteur électrochimique et les produits chimiques choisies. Dans le cadre du même chapitre, les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail ont été décrits et représentés.

Chapitre I : Etat de l'art sur les capteurs

Introduction

L'amélioration de la vie courante sur le plan de la santé humaine et de l'environnement est une préoccupation prioritaire.

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 capteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection.

Ce chapitre contient des généralités, différents types, paramètres et caractéristiques des capteurs électrochimiques.

I.1. Généralités sur les capteurs

I.1.1. Définition

Un capteur est un organe de prélèvement d'information qui élabore à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (souvent électrique). Cette grandeur représentative du résultat prélevée est utilisable à des fins de mesure ou de commande [1].

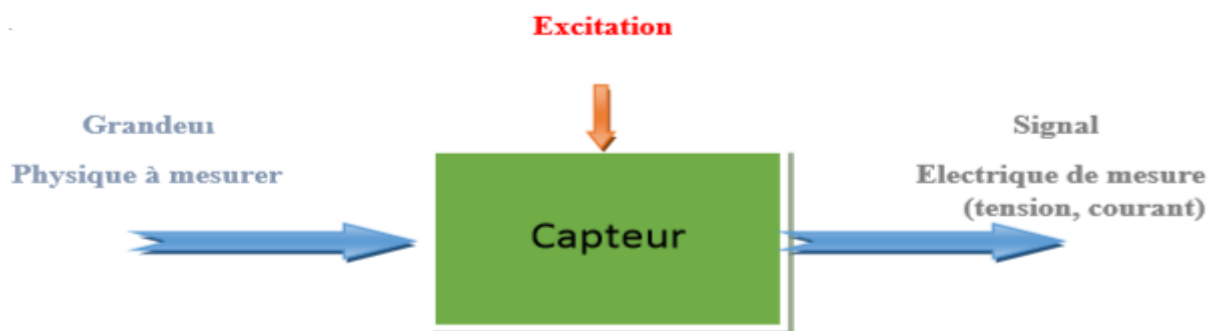


Figure 0.1 : Principe d'un capteur

I.1.2. Structure d'un capteur

Le capteur est composé de différentes parties :

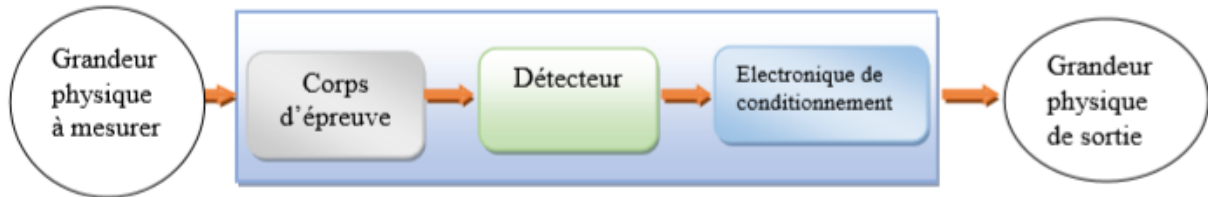


Figure 0.2 : structure de mesure

I.1.2.1. 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 autre grandeur physique dite mesurable [1].

I.1.2.2. Décteur

Un décteur c'est un élément sensible qui lie le corps d'épreuve, il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie [1].

I.1.2.3. Electronique de conditionnement

C'est un dispositif qui converti le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de control commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement de signal électrique [1].

I.1.3. Grandeur d'influence

Les grandeurs d'influence sont les paramètres qui influent sur le signal de sortie du capteur. On retrouve les grandeurs de type mécanique (variation de pression, les forces qui provoquent des déformations...) ou thermique (variation de température qui engendre la dilatation des corps et la modification des propriétés électriques tels que le changement de conductibilité et de caractéristiques diélectriques) mais aussi des grandeurs électrique (paramètre électrique, tels que le courant, tension, fréquence, des circuits d'alimentation du capteur) [2].

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

I.1.4. Classification des capteurs

Suivent l'origine du signal électrique de sortie, on peut classer les capteurs en deux types :

I.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 à la grandeur physique à prélever, énergie thermique, mécanique ou de rayonnement.

Tableau 0.1 : Grandeur mesuré et grandeur de sortie

Grandeur physique à mesurer	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectrique	Tension
Flux de rayonnement optique	Photoémission	Courant
	Effet photovoltaïque	Tension
	Effet photo-électrique	Tension
Force	Piézo-électrique	Charge électrique
Pression		
Accélération	Induction électromagnétique	Tension
Vitesse		
Position	Effet hall	Tension
Courant		

I.1.4.2. Capteurs passifs

Il s'agit généralement d'impédance dont l'un des paramètres déterminants est sensible à la grandeur mesurée. La variation d'impédance résulte :

Soit d'une variation de dimension du capteur, c'est le principe de fonctionnement d'un grand nombre de capteur de position, potentiomètre, inductance à noyaux mobile, condensateur à armature mobile.

Soit d'une déformation résultant de force ou de grandeur s'y ramenant, pression accélération (armature de condensateur soumise à une différence de pression, jauge d'extensomètre liée à une structure déformable).

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

Tableau 0.2 : Grandeurs mesurées et différents matériaux utilisés

Grandeur mesurée	Caractéristique électrique sensible	Type de matériau utilisé
Température	Résistivité	Meaux : Platine, Nickel, Cuivre...
Très basse température	Constant diélectrique	Semi-conducteur
Flux de rayonnement optique	Résistivité	Alliage de nickel, silicium dopé
Déformation	Résistivité	Alliage ferromagnétique
	Perméabilité magnétique	
Position (aimant)	Résistivité	Matériaux magnéto résistants : bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité	Chlorure de lithium

I.1.5. Paramètres caractéristiques des capteurs

Les caractéristiques d'un capteur constituent les liens effectifs entre le capteur et la grandeur qu'il mesure [1].

I.1.5.1. Sensibilité

La sensibilité (s) est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures. Elle est définie comme étant la variation du signal de sortie (g) par rapport à la variation mesura de (m) [1].

$$S = \frac{\Delta g}{\Delta m} \quad (0-1)$$

Une autre caractéristique importante de la sensibilité est la fréquence du mesurande. Si le mesurande est constant ou que sa variation au cours du temps est très lente, le capteur fonctionne dans un domaine statique. En revanche, si la fréquence du mesurande augmente alors la sensibilité peut varier. La capture alors dans un régime dynamique [1].

I.1.5.2. Linéarité

Est la zone dans laquelle la sensibilité du capteur est indépendante de la valeur de la mesurande, cette zone peut être définie à partir de la définition d'une droite obtenue comme approchant au mieux la caractéristique réelle du capteur, par exemple par la méthode des moindres carrés, on définit à partir de cette droite l'écart de linéarité qui exprime en % l'écart maximal entre la courbe réelle et la droite approchant la courbe [1-2].

I.1.5.3. Étendue de mesure

L'étendue de mesure est la différence entre la limite supérieure et la limite inférieure de la grandeur mesurable par le capteur. Lorsque le capteur fournit une valeur de la grandeur entre 0 et le maximum, ce maximum est appelé (plein Echelle), sous-entendue de mesure. Cette entendue de mesure est note PE [2].

I.1.5.4. Temps de réponse

La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande. Cependant la valeur finale étant le plus souvent atteinte de manière asymptotique, elle correspond au temps nécessaire pour que le capteur délivré une certaine portion α de la pleine amplitude du signal. Le temps de réponse note α est tel que α vaut généralement 90%. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures [2].

I.1.5.5. Reproductibilité

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimique. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans ces conditions, définies, des réponses très voisines lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesura de. Pour une fabrication de capteurs, on définit la reproductibilité d'un capteur à l'autre [2].

I.1.5.6. Sélectivité

Un capteur est dit sélectif, si la variation du signal de sortie est due uniquement à la seule grandeur (physique, chimique, biologique...) qu'on veut mesurer

I.1.5.7. Précision

C'est la qualité qui caractérise l'aptitude d'un capteur à donner des indications proches de la valeur vraie de la grandeur mesuré, cela permet d'évaluer l'influence du capteur sur la mesure. On la définit non seulement vis-à-vis du capteur mais aussi vis-à-vis de l'environnement d'utilisation du capteur [2].

I.1.5.8. Fidélité

La fidélité d'un capteur est sa propriété à redonner des valeurs très proches lorsque, après avoir varié, la grandeur reprend sa valeur initiale. Ce qui se traduit par des résultats groupés autour de leur valeur moyenne. L'écart type dont l'importance reflète la dispersion des résultats est souvent considéré comme l'erreur de fidélité : il permet ainsi une appréciation quantitative de la fidélité. La valeur la plus probable, telle qu'elle résulte d'un ensemble de mesure, peut être connue avec une faible marge d'incertitude tout en étant assez éloignée de la valeur vraie [2].

I.1.5.9. Erreurs de mesure

La réalisation d'un mesurage consiste à comparer la grandeur à mesurer avec une grandeur de référence. Dans le cas des capteurs, cette comparaison est effectuée par le conditionneur qui permet de le mettre en œuvre la grandeur. Cette comparaison comporte des incertitudes dues aux grandeurs d'influence, à un mauvais étalonnage de la référence, en somme un ensemble de dégradation de l'information par le capteur et la chaîne de mesure. Il n'est donc pas possible d'accéder à la valeur vraie d'un mesurage à part ceux des étalons puisqu'ils sont considérés comme parfaitement connus par convention. La différence entre la vraie valeur et la valeur délivrée par la chaîne de mesure constitue une erreur. Par nature cette erreur est une inconnue, sa grandeur ne peut être estimée. Ainsi un mesurage n'est connu que dans un intervalle d'incertitude. Il existe plusieurs sortes d'erreurs : On a l'erreur aléatoire, par exemple erreur de lecture et on a aussi l'erreur systématique, c'est le décalage entre la valeur vraie et la valeur mesurée [1].

I.2. Capteurs chimiques et biochimiques

I.2.1. Définition

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche sensible chimio sélective ou bio sélective (figure I.3) chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte) et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques entre le biorecepteur et la substance ciblée en un signal électrique optique [3].

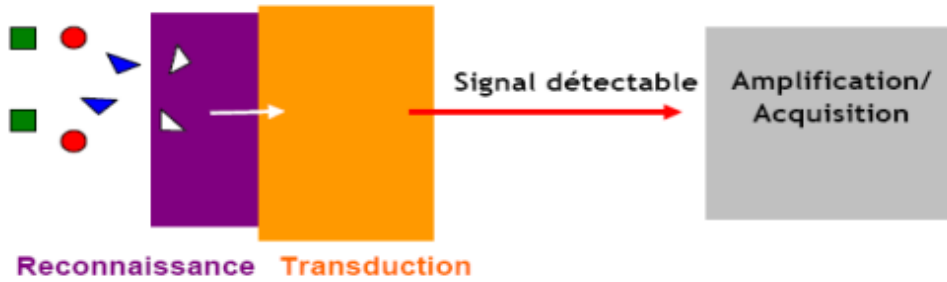


Figure 0.3: Schéma de principe d'un capteur chimique

I.2.2. Les couches sensibles

Un capteur chimique repose sur les propriétés d'une couche sensible qui fait preuve de sélectivité, sensibilité et réversibilité. La sélectivité consiste à retenir un seul composé par rapport aux autres composés présents dans le milieu. La sensibilité se traduit par la capacité de la couche à modifier une de ses propriétés en présence de l'analyte [4]. Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec une espèce chimique pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Cette dernière est souvent optimisée par dépôt du matériau (cas des oxydes métalliques, polymères) ou par immobilisation du matériau biologique (cas des bios récepteurs) sur la surface du transducteur. L'adsorption physico-chimique sur la surface du capteur conduit à la modification d'une grandeur physique, le plus souvent cette grandeur sera la résistivité du matériau et parfois la variation de la masse de l'élément sensible [5]. Selon les molécules à détecter, plusieurs revêtements ont été développés.

I.2.3. Méthodes de transduction

Même si la capacité de reconnaissance spécifique d'analytes est assurée par la couche sensible, un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur. Une méthode de transduction doit donner des informations non seulement sur la qualité de la reconnaissance mais aussi sur la quantité d'analytes reconnus. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérées ou consommées.

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

I.2.3.1. Les transducteurs électrochimiques

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [6]. Les transducteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité) [7]. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydoréduction de l'espèce à détecter. Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique (l'oxydoréduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant [8].

→ **Reduction**

0-2)

← **Oxydation**

I.2.3.2. Transducteur optique

Une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les capteurs chimiques mais aussi les biocapteurs. La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques comme l'indice de réfraction, par des propriétés d'absorbance des analytes ou par des changements opto-chimiques de la zone de transduction. Le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée.

I.2.3.3. Transducteurs mécaniques

Les méthodes de transduction mécanique sont principalement basées sur la génération et la détection d'ondes mécaniques ou acoustiques. De nombreuses investigations sont apparues récemment avec le développement des microsystèmes. En effet, la réduction en taille, nous le verrons, va dans le sens d'une augmentation de la sensibilité, car le rapport surface/volume augmentant, les phénomènes situés en surface ont tendance à devenir prépondérants.

I.3. Capteurs électrochimiques

I.3.1. Rappel électrochimique

I.3.1.1. Définition

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes technologies et techniques issues de ses travaux scientifiques (électrolyse, corrosion, piles, batteries, électrodéposition, etc.)[9].

I.3.1.2. Objet de l'électrochimie

De plus, l'électrochimie s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbone...) et, entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu...)[9].

On distingue deux systèmes importants :

Les piles ou cellules galvaniques : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.

- **Les électrolyseurs** : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques. Un système électrochimique (pile ou électrolyseur) est composé de deux électrodes (milieu à conduction électronique) plongeant dans un milieu électrolytique (milieu à conduction ionique)
- **Contenant éventuellement** : diaphragme, membrane semi-perméable, membrane échangeuse d'ions. Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-solution et on distingue :
 - **Les processus faradiques** : ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.
 - **Les processus non faradiques** : ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal-solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge.

I.3.1.3. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques

Dans toutes les cellules électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation l'autre. Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est toujours appelée ANODE et l'électrode où se produit la réduction sera toujours appelée CATHODE.

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

Ainsi, on parlera d'oxydation anodique et de réduction cathodique. Les électrons quittent l'anode et circulent dans le circuit électrique extérieur pour atteindre la cathode. Le nombre d'électrons libérés à l'anode doit toujours être égal au nombre d'électrons consommés à la cathode. Dans le circuit électrique extérieur, le courant circule toujours du + au - selon la convention des électriciens et les électrons circulent en sens inverse. On verra dans la suite que l'anode et la cathode peuvent avoir des signes différents suivant que l'on considère une pile ou un électrolyseur. L'anode et la cathode sont en réalité assimilables à des réactifs dont on peut régler la force très facilement; c'est une caractéristique importante de l'électrochimie. La cathode se comporte comme un réducteur très puissant, ainsi lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, on fait passer des électrons à l'interface électrode-électrolyte et ces derniers peuvent réaliser une réduction déterminée. Une anode se comporte comme un oxydant très puissant et lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, des électrons sont arrachés aux composés et aux ions situés à proximité de l'anode; les réactions dépendent bien sûr du milieu électrolytique dans lequel on travaille.

I.3.1.4. Interface à l'équilibre et loi de Nernst

Un système électrochimique ou couple oxyda-réducteur (couple redox) est constitué d'un oxydant (Ox) et d'un réducteur (Red) et est le siège d'une réaction de transfert d'un ou plusieurs électrons :



Ainsi, un oxydant est défini comme une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons et un réducteur comme une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons. A chaque couple est associé un potentiel d'équilibre (E_{eq}) défini par la loi de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \right) \quad (0-4)$$

Avec :

E : Potentiel de l'électrode (volt);

E_{eq} : Potentiel standard.;

n : Nombre de charge de l'espèce;

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);

T : Température en kelvin (K);

F : Constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

A Red (Ox) : activité du réducteur (oxydant). En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électro actives en solution ($C^{\text{sol}} \text{Ox}$ et $C^{\text{sol}} \text{Red}$) et non plus les activités. L'équation (1.3) devient alors :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \right) \quad (0-5)$$

C_{Ox} et C_{Red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

La relation de Nernst, à 25°C, s'écrit alors :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad I-6)$$

I.3.1.5. Cinétique électrochimique

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électro active est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la (Figure I .4) Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution d'Ox et Red.

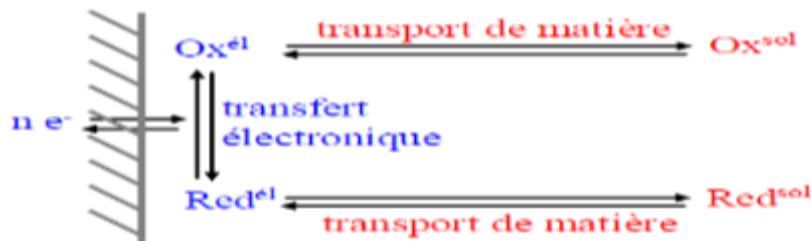


Figure 0.4: Différentes étapes d'une réaction électrochimique

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

Il existe trois modes de transport de matière :

- La diffusion : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- La convection : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante)
- La migration : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes. Comme tout processus global décomposé en étapes consécutives, la vitesse globale est égale à la vitesse de l'étape la plus lente. Toute étape rapide précédant une étape lente est supposée être dans un état de quasi-équilibre. Il faut donc considérer la vitesse de transfert de charge ainsi que la cinétique de transport de matière et déterminer l'étape la plus lente.

I.3.1.6. Courants faradiques

Ils sont issus d'une réaction d'oxydoréduction à l'interface électrode/solution et sont représentatifs du transfert de charge régi par la loi de Faraday. Cette loi relie la quantité d'espèces chimiques transformées par la réaction et la charge électrique totale échangée entre les deux phases:

$$Q = It = nFN \quad (0-7)$$

Où :

Q : C'est la charge totale (en Coulombs) ;

F : La constante de Faraday ;

N : Le nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode (mol).

Le courant d'intensité I peut être exprimé par:

$$I = nFA \frac{dN_s}{dt} \quad (0-8)$$

Où :

A c'est l'aire de l'électrode.

N_s : le nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode par unité de surface ($N_s=N/A$).
Ainsi, la mesure du courant est une mesure directe de la vitesse de réactions mise en jeu.

I.3.2. Classification des capteurs électrochimiques

I.3.2.1. Principe

Tous les capteurs électrochimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique en signal détectable, un matériau de détection sensible à l'espèce chimique recherchée (ions, ...).

Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont: les capteurs potentiométriques, conductimétriques et ampérométriques, les capteurs chimiques à base de fibres optiques [10].

I.3.2.2. Les capteurs ampérométriques

Les méthodes ampérométriques exploitent des réactions d'oxydoréduction qui engendrent par l'application d'un potentiel spécifique de l'espèce électro active, des échanges d'électrons entre un métal d'électrode et une solution. Le courant électrique induit par ces réactions chimiques est appelé 'courant faradique' et dépend linéairement de la concentration de la cible dans l'analyte. Dans le cas des biocapteurs ampérométriques, les éléments de reconnaissance biologique qui réagissent sélectivement avec l'analyte d'intérêt sont principalement des réactions enzymatiques ou des mécanismes anticorps-antigène (biomolécules) [11]. Historiquement, nous pouvons distinguer trois générations de biocapteurs ampérométriques basés sur des réactions enzymatiques, définies selon les différents mécanismes liés au transport électronique [12]. Les biocapteurs de première génération sont basés sur l'électro activité du substrat (ou produit) enzymatique. Ceux de deuxième génération utilisent des médiateurs redox, libres ou immobilisés sur la biomolécule. Enfin, la troisième génération est basée sur un principe de transfert électronique direct entre la biomolécule redox et la surface de l'électrode [13].

I.3.2.3. Les capteurs conductimétriques

La mesure de la résistance d'une solution permet la déduction de la concentration de charges entre deux électrodes. La conductance d'une cellule de conductivité (Figure 0.5) est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet,

qui stipule:

$$G = K \frac{A}{l} \quad (0-9)$$

Où :

G : C'est la conductance (S) ;

K : La conductance spécifique du corps (S/cm) ;

A : La surface de sa section (cm²) et l sa longueur (cm).

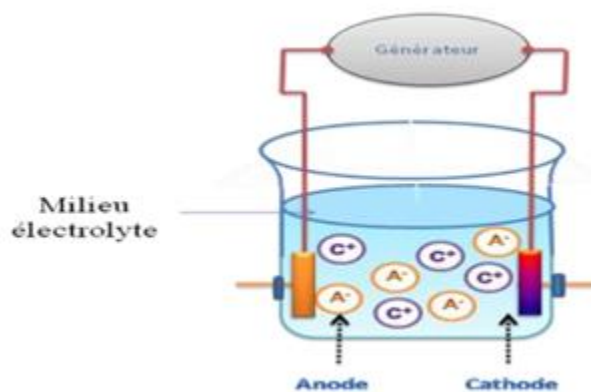


Figure 0-5 : Principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions

La conductance de cellule est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte dans laquelle elle est plongée. Un étalonnage préalable dans une solution de concentration connue est nécessaire. Les mesures sont effectuées à courant alternatif afin d'éviter des variations de résistance engendrées par la polarisation des électrodes à courant continu. Dans un cas général, pour un électrolyte asymétrique (cas de fluides complexes), cette technique ne possède aucune sélectivité. C'est pourquoi elle est utilisée en conjonction avec des techniques de séparation, comme la chromatographie liquide à haute performance.

Notre travail porte sur la mise au point de capteurs potentiométriques. Nous allons les décrire plus en détails dans ce qui suit.

I.3.3. Capteurs potentiométriques

Le fonctionnement des capteurs potentiométriques est basé sur la mesure d'une différence de potentiel entre l'électrode sélective et une électrode de référence disposées dans la solution à analyser (Figure 0.6). Au cours d'une fluctuation d'activité de l'espèce à détecter, l'interface

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

membranes solution est le siège de phénomènes interraciaux. Il s'établit consécutivement à ces phénomènes un équilibre de potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface

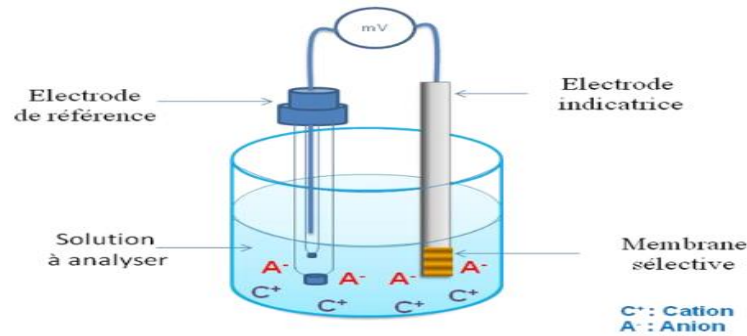


Figure 0-6 : Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice

Les capteurs potentiométriques peuvent se distinguer également par la nature de la membrane ion sensible. Les membranes sont classées en trois groupes :

I.3.3.1. Capteurs potentiométriques à base de membrane polymère

Ces membranes sont constituées de polymères permettant la reconnaissance de l'espèce à détecter. Les polymères les plus utilisés sont le polychlorure de vinyle [14], les polysiloxanes [15-16], et le polyuréthane [17].

I.3.3.2. Capteurs potentiométriques à base de membrane solide cristallisée

Ces membranes regroupent :

Les membranes poly cristallines : Ces membranes à base de matériaux peu solubles, sont généralement obtenues sous forme de pastilles. Les matériaux sensibles sont par exemple des mélanges $Ag_2S - Ag_X$, avec $X = Cl, Br, I$ respectivement sensibles aux ions Br^- , Cl^- , I^- [18].

Les membranes monocristallines : le matériau ion sensible est un monocristal. On peut citer à titre d'exemple les monocristaux à base de fluorure tel que LaF_3 et CaF_2 pour la détection des ions F^- [19].

Les membranes à base de céramiques conductrices : ces membranes sensibles sont conductrices par l'espèce à détecter. L'exemple le plus connu est celui des capteurs à base de NASICON pour la détection des ions Na^+ [20].

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

I.3.3.3. Capteurs potentiométriques à base de membrane vitreuse

Les membranes vitreuses inostensibles peuvent être des verres oxydes ou des verres halogénures.

Les membranes vitreuses oxyde sont généralement des aluminosilicates possédant une conductivité ionique. L'exemple le plus connu est l'électrode pH où le verre est un aluminosilicate complexe conducteur par les ions Li^+ .

Les verres halogénures sont surtout utilisés pour la détection des ions lourds en solution [21]. Leurs caractéristiques particulières leur confèrent une sensibilité et une sélectivité remarquables vis-à-vis de nombreux ions [22]. D'autre part leur stabilité chimique [23] et la possibilité d'adapter leur composition aux besoins expérimentaux fait des verres et des membranes halogénures en particulier des systèmes de choix pour des mesures in situ.

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté le capteur électrochimique, sa structure et ses caractéristiques et ses types, le capteur chimique et biochimique et électrochimique.

Nous avons également parlé spécifiquement du capteur potentiomètre.

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques électrochimiques expérimentales utilisées pour l'élaboration d'un capteur dans le cadre de ce chapitre. Les techniques qu'on doit travailler sont la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à onde carrée.

II. Les techniques électrochimiques appliquées aux capteurs

II.1. La voltammétrie cyclique

De manière générale, la Voltampérométrie cyclique est l'une des méthodes électroanalytiques les plus universelles pour l'étude des systèmes électrochimiques. La principale propriété de cette technique est son aptitude de mieux comprendre la nature des éventuels phénomènes qui se manifestent à l'interface de la surface active et de l'électrolyte de nos dispositifs. Les potentiels auxquels ils se produisent, ainsi que la détermination des cinétiques de réaction [24]. Des variations importantes des concentrations en espèces électro-actives sont détectées à la surface de l'électrode, alors que les concentrations dans l'électrolyte ne sont pratiquement pas affectées lors de l'analyse.

La Voltampérométrie consiste à appliquer sur l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement en fonction du temps avec une vitesse de balayage aller /retour. La tension imposée est un signal triangulaire et symétrique. La réponse du système est l'enregistrement du courant en fonction du potentiel $I = f(E)$, appelée Voltammogramme cyclique, c'est une caractéristique de l'espèce électro active (figure II.1)

Pour un système réversible (transfert de charge très rapide), une réaction d'oxydoréduction ($OX + NE \rightarrow RED$) se produit, le Voltammogramme résultant présente deux pics. Deux courants de pic sont définis : i_{pa} ; courant de pic anodique et i_{pc} ; courant de pic cathodique de l'espèce étudiée ainsi que les potentiels d'oxydations (E_{pa}) et de réductions (E_{pc}). Cette technique permet de vérifier que le comportement du système étudié est de type diffusif

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

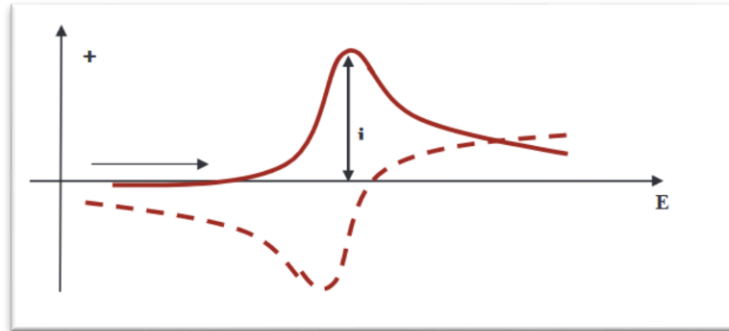


Figure 0.7: Voltammogramme cyclique d'un couple redox (système réversible)

II.2.1.1. Aspect théorique

La relation de Randles-Sevcik [25] exprime le courant de pic i_p (Equation II.1) :

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{1/2} a d^{1/2} V^{1/2} C \quad (0-10)$$

V : Vitesse de balayage ($V \text{ cm}^{-1}$) ;

C* : Concentration de l'espèce électro active (mol^{-1}) ;

n : Nombre d'électrons échangés ;

a : Surface de l'électrode (cm^2) ;

d : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

On peut déterminer l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique $E_{pc}-E_{pa}$ Pour étudier le caractère réversible d'un système redox.

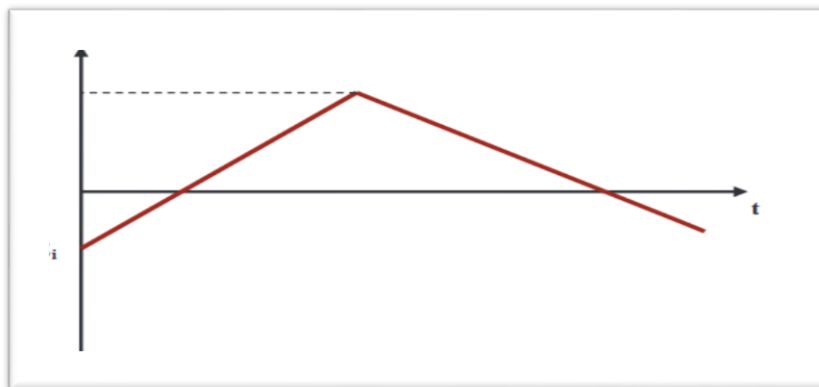


Figure 0.8 : Signal potentiel-temps typique de la voltampérométrie cyclique

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

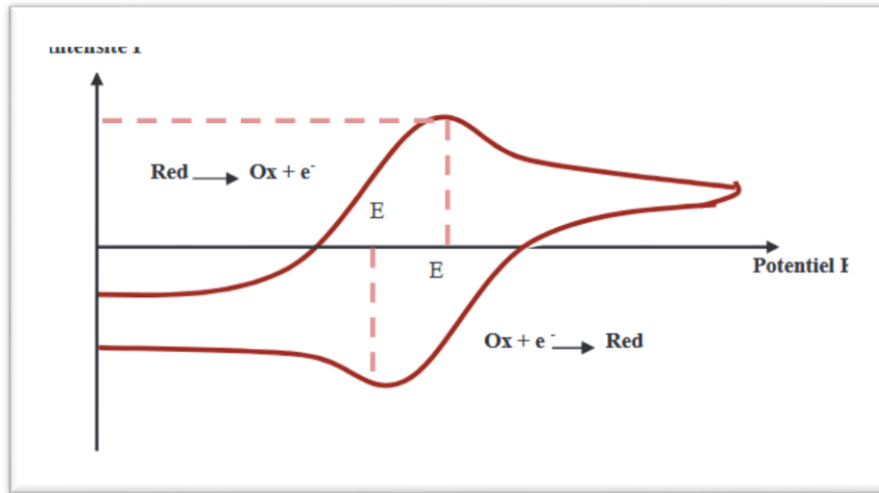


Figure 0.9: Exemple d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent

L'expression de la relation donnant l'intensité du courant de pic n'est plus adaptée (équation II.2) pour un système irréversible

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.058}{n} \quad (0-11)$$

$$E_{pa} = E_{1/2} + \frac{0.029}{n} \quad (0-12)$$

$$E_{pc} = E_{1/2} + \frac{0.029}{n} \quad (0-13)$$

$E_{1/2}$: Potentiel de demi-vague du couple redox

Le système est lent lorsque la vitesse du transfert électronique est moins élevée que le transfert de matière, on introduit le paramètre n_a , nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitant (équation II.3).

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n (an_a)^{1/2} a d^{1/2} V^{1/2} c \quad (0-14)$$

L'étude des variations du courant et de potentiel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (V) et potentiel en fonction de logarithme de la vitesse de balayage peut nous informer sur la nature de l'étape limitant du courant mesuré et ainsi, sur le mécanisme de la réaction.

- Si $I_{pC} = f(V^{1/2})$ est une droite la réaction est régie par la diffusion pure.

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

- Si $I_{PC} = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption et dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.
- Si $E_{pc} = f(\log V)$ est une droite de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
- Si $E_{pc} = f(\log V)$ est une droite de pente différente de zéro, il s'agit d'un transfert de charge lent.

II.2.1.2. Application de la Voltampérométrie cyclique dans le domaine de capteur chimique

La Voltampérométrie cyclique s'applique avantageusement dans le domaine de capteurs chimique car elle permet d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu [26], et aussi pour fonctionnaliser la surface d'électrode de travail par électro-greffage (par exemple électro greffage de sel de diazonium sur la surface d'électrode [27-28]). Cette technique non invasive qui ne requiert pas d'instrumentation complexe permettant des applications courantes en laboratoire. Il est possible d'employer cette technique non seulement pour caractériser le comportement et les propriétés des différentes couches fonctionnalisées sur la surface d'électrode de travail, mais également comme un moyen de transduction pour la détection des molécules cibles comme les métaux lourds [29-31], le brome [32] l'hydrazine [33], les nitrites[34], et ainsi que le phénol [35].

II.2.2. Voltampérométrie à ondes carrées SWV

La Voltampérométrie à onde carrée (SWV), est basée sur la variation de potentiel, appliqué à l'électrode de travail, en fonction du temps, est constitué d'un escalier de potentiel, sur les marches duquel une impulsion de potentiel de période $T = (1 / f)$ (typiquement la fréquence f), et d'amplitude constante ΔE . Le signal mesuré est la différence $\Delta I = I_c - I_f$ entre les courants mesurés à la fin de chaque montant, I_c (courant capacitif à t_1) et pulse descendant de l'onde carrée, I_f (courant faradique à t_2) voire (figure II.4).

II.2.2.1. Le principal avantage

Le principal avantage de la Voltampérométrie à onde carrée est permet 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 des capteurs électrochimiques

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 [36].

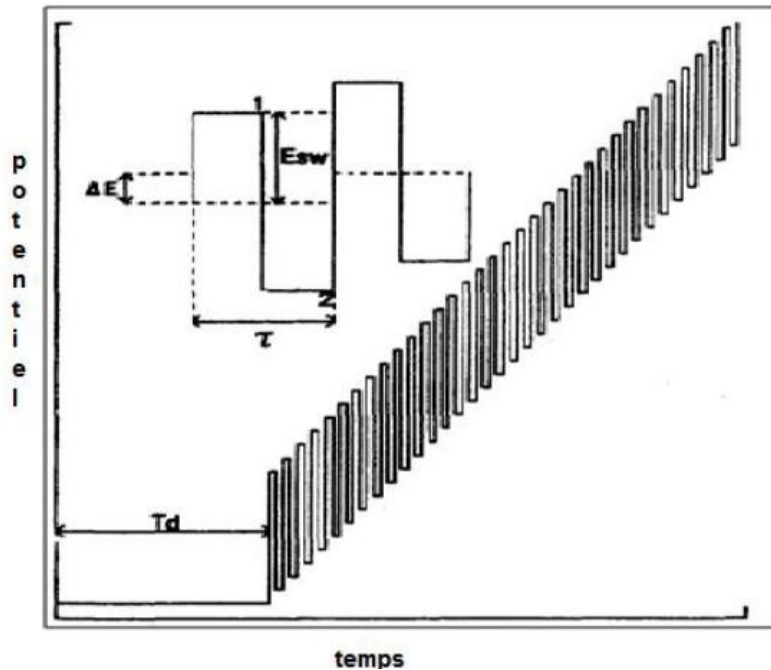


Figure 0.10 : Variation de potentiel en fonction du temps d'un Voltammogramme à onde carré [36]

II.2.2.2. Applications de la SWV

La SWV est une technique puissante pour la caractérisation de différentes espèces électroactives, et trouver la relation entre la courant-potentiel caractéristique de chaque réaction d'oxydation et de réduction se produire.

La SWV a également été utilisé dans le développement de capteurs et de biocapteurs en raison de sa haute sensibilité et sélectivité [37]. Il est actuellement d'un grand intérêt pour l'industrie pharmaceutique pour l'utilisation de biomarqueurs dans la détection des maladies, des polluants environnementaux, tels que les métaux lourds, et d'autres contaminants chimiques qui font partie de la responsabilité environnementale dans les sociétés contemporaines. L'efficacité et la sensibilité du SWV sont utilisées dans la détection des contaminants alimentaires (bactéries, virus, parasites) et pour vérifier les ingrédients thérapeutiques des compléments alimentaires. D'autres applications de l'SWV visent à rechercher le mécanisme

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

de la cinétique enzymatique et le développement de nouvelles méthodes pour améliorer la surface des nanomatériaux utilisés dans les capteurs et les biocapteurs à haute sensibilité. Ainsi, la technique SWV est un outil puissant dans la création de dispositifs de diagnostic et de suivi environnemental alimentaire à haute sensibilité et sélectivité pour les études enzymatique [38].

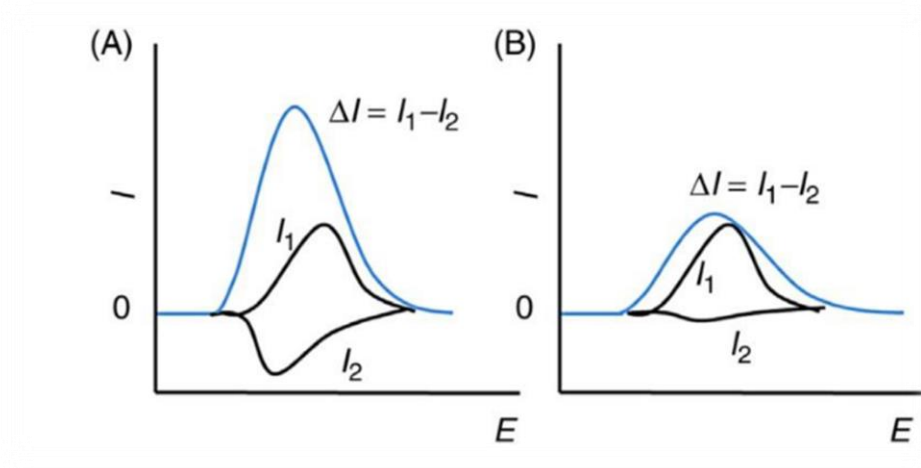


Figure 0.11: Schématisation d'un Voltammogramme à onde carrée, où : (A) pour un processus redox d'un système réversible et (B) représente celui d'un système irréversible [39]

II.2.1. MIP

II.2.3.1. Généralité

Les MIP ont été produits pour des applications de diagnostic *in vitro*, de thérapeutique et de séparation. Cependant, cette technologie prometteuse manque encore d'application à grande échelle en raison de problèmes liés à la production à grande échelle et à l'optimisation de la synthèse. Les développements récents dans le domaine des nanoparticules MIP pourraient offrir des solutions à plusieurs problèmes liés aux performances et à l'application. Cette revue traite des différentes approches utilisées dans la préparation des nanoparticules MIP, en se concentrant en particulier sur les problèmes liés à la fabrication à grande échelle et les implications pour les performances des nanomatériaux synthétisés. E Avancées dans le m Obtenir des droits et du contenu.

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

II.2.3.2 Principe de MIP

La technique de polymères à empreintes moléculaires consiste à créer un complexe de pré-polymérisation (PPC) entre la fonction monomère et la molécule cible 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 afin de former un réseau réticulé en trois dimensions dans lequel la molécule cible est piégée via les interactions inter faciales établies lors de l'étape de la PPC (Figure II.6). Après le procédé de polymérisation, la molécule cible est extraite de la matrice

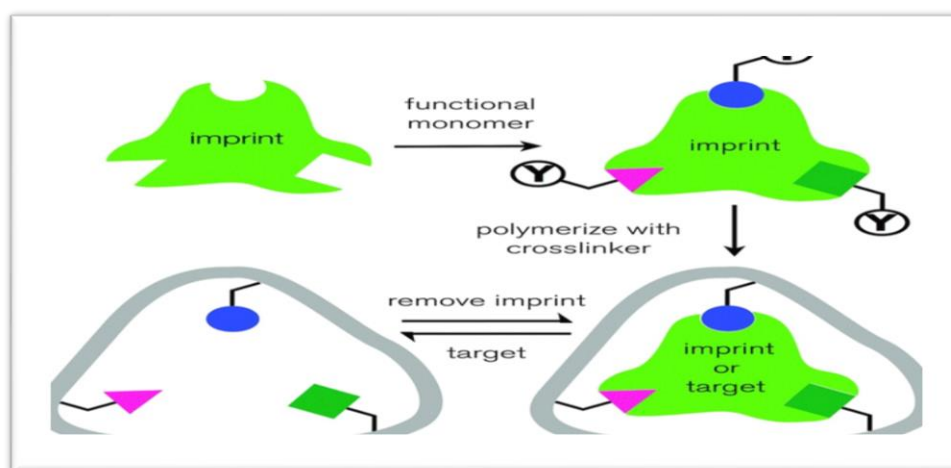


Figure 0.12: Schéma de la polymérisation autour d'une molécule cible à empreintes

Laissant une cavité tridimensionnelle bien définie avec des fonctionnalités orientées dans l'espace dans le réseau polymérique réticulé. A cette étape, il est important de souligner l'importance de la conformation des liaisons au niveau de la cavité formée [40].

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.

L'utilisation de cette technique a été appliquée aux capteurs électrochimiques [40-42]. En effet les Mips peuvent être préparés en fines couches sur des électrodes [43] pour fonctionnaliser le capteur, afin d'obtenir une analyse très sélective et sensible des molécules dans des milieux complexes [41-42]. Mahouche-Chergui et ses collaborateurs ont greffé des sels de diazonium à la surface d'électrodes avec des fonctions pouvant former facilement un radical et jouer ainsi le rôle d'initiateur pour la polymérisation [43-44]. En effet, des travaux plus récents de ce même groupe, ont permis de décrire la préparation de Mips greffés en effectuant une électro réduction d'un sel de diazonium capable d'initier photo chimiquement ensuite la polymérisation.

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

II.2.3.3. Elaboration des MIPs

L'élaboration de MIPs aux propriétés de reconnaissance optimisées passe par un choix approprié des différents réactifs mis en jeu, à savoir la molécule cible, le(s) monomère(s) fonctionnel(s) et l'agent réticulant, ainsi que de leurs proportions respectives. D'autres composés chimiques interviennent également: le solvant, qui joue également le rôle de pyrogène et l'amorceur de polymérisation.

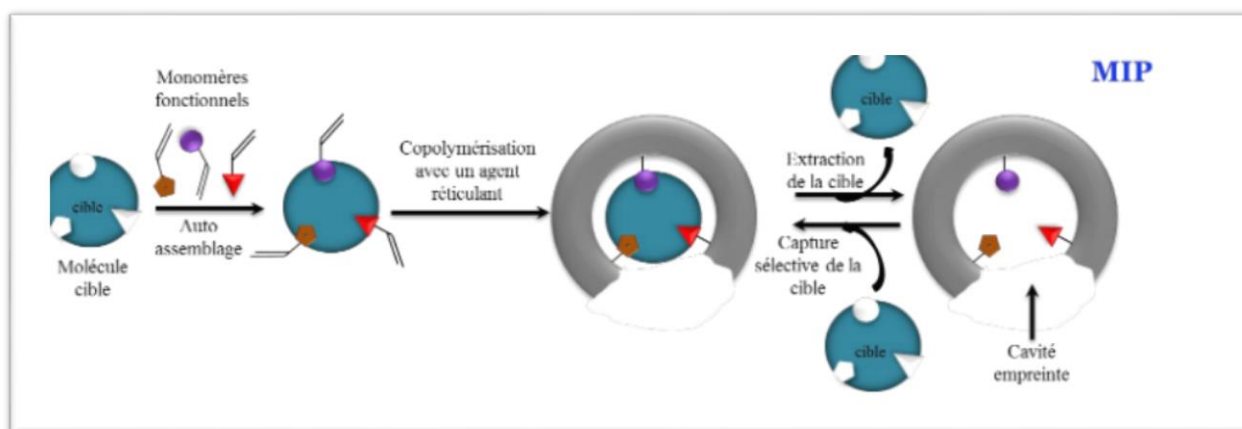


Figure 0.13: Principe des polymères à empreintes moléculaires

II.2.3.4. Domaine d'application des MIPs

Le besoin de discriminer de manière spécifique des molécules d'intérêt a conduit à utiliser les MIPs dans des colonnes chromatographiques comme phase stationnaire dans l'objectif d'analyser et de caractériser leur interaction avec la cible [45]. L'efficacité sélective des MIPs a pu être optimisée en présence de composés optiquement actifs, que ce soit le monomère fonctionnel [46-48] ou la cible [49-51]. L'extraction en phase solide fait l'objet d'un grand intérêt notamment dans les domaines environnemental [52] ou alimentaire [53], ou médical [54]. Tout comme en chromatographie liquide, les MIPs sont utilisés comme phase stationnaire pendant le processus d'extraction ce qui s'avère très efficace avec des analystes qui sont présents à l'état de traces dans certains échantillons.

La haute sélectivité des MIPs, leur stabilité, et leur faible coût conduisent naturellement à leur utilisation pour développer des capteurs pour des composés chimiques [55]. Ainsi, plusieurs types de capteurs associés aux MIPs ou utilisant tout simplement la capacité de reconnaissance des MIPs peuvent être dénombrés : les capteurs biomédicaux [56] et les

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

biocapteurs [57]. Un point clé dans le développement de capteurs basés sur des MIPs réside dans la transduction, qui consiste à transformer le phénomène de reconnaissance en un signal mesurable. Compte-tenu de cette difficulté, l'étude des MIPs dans des capteurs ne se limite de façon générale qu'à quelques types de transduction bien spécifiques : optique, piézoélectrique et électrochimique.

II.2.3.5. Caractérisation des MIPs

La caractérisation des MIPs permet d'évaluer, de juger non seulement du choix des réactifs, mais aussi de la qualité de la synthèse. Pendant cette étape, une fois que la cible a été retirée des MIPs, plusieurs tests permettent de les caractériser.

II.2.3.6. Caractérisation physico-chimique

La caractérisation morphologique est basée sur l'étude de la taille, la forme et la porosité des particules. L'étude de la taille et de la forme des particules est généralement faite par microscopie, et plus particulièrement par microscopie électronique à balayage (MEB). La porosité et la surface spécifique sont généralement mesurées par un procédé d'adsorption et désorption du di azote à la surface des particules pour connaître le type de pores (matériaux micro-ou méso poreux pour des tailles de pores < 50 nm).

L'analyse élémentaire et la spectroscopie infrarouge permettent de vérifier si les monomères ont été correctement intégrés dans le réseau polymère. Cette vérification se fait en comparant les proportions théoriques des réactifs introduits pour la synthèse aux proportions expérimentales déterminées par analyse élémentaire. La recherche des fonctions particulières, spécifiques aux monomères et à la cible, effectuée par spectroscopie infrarouge peut permettre de valider l'incorporation d'un monomère fonctionnel et l'extraction de la molécule cible lors de l'étape de lavage.

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 qu'ont été utilisées sont détaillées. En l'occurrence, la Voltampérométrie cyclique (VC) et la Voltampérométrie différentielle à

Chapitre II : Les techniques des capteurs électrochimiques

onde carrée (SWV). La principale propriété de la VC est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydoréduction produisant à l'interface de l'électrode. La SWV a été utilisée pour la caractériser électrochimiquement les surfaces des (bios) capteurs. Elle est rapide, précise et rentable, Le principal avantage de la SWV est de permet la variation du potentiel à des vitesses de balayage beaucoup plus élevées et ainsi d'améliorer la sensibilité avec des limites de détection très faibles, en prenant avantage des réponses.

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons premièrement la réalisation d'une électrode de carbone vitreux.

Deuxièmement l'étude d'un capteur sensible pour la détection des ions d'acide urique en solution par la voltammétrie à ondes carrée et voltammétrie cyclique.

La détection des ions d'acide urique est basée sur l'utilisation d'une électrode sélective de carbone vitreux modifiée par un dépôt d'une membrane polymérique.

III.1. Les polymères conducteurs

III.1.2. Définition d'un polymère

Le développement des polymères organiques conjugués a débuté au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3$ S/cm) pour le poly nitrure de soufre $[(-S=N-) X]$ [58]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa[59-60] découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du poly acétylène en effectuant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons, faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur : c'est le phénomène de dopage. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel en 2000. Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les poly acétylène, les poly pyrrole, les poly thiophènes, les Polyanilines et les polyvinyles de para-phényle (PVPP) illustrés sur la (figure III.1) [60].

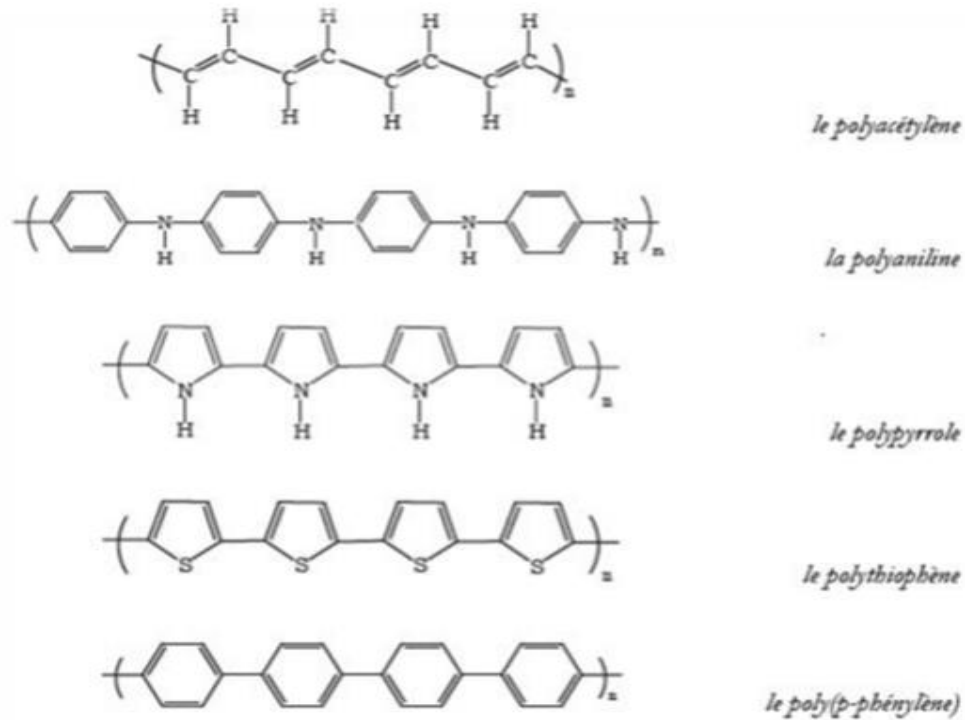


Figure 0.14: Exemple de quelques polymères conducteurs

III.1.2. Types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués.

III.1.2.1. Les Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés et dans les protections anticorrosion.

III.1.2.2. Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible.

III.1.2.3. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long des quelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaro-ionique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents. Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base [61].

III.2. La Polyaniline

III.2.1. Définition d'un Polyaniline

Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués possédant tous une caractéristique structurale commune qui est la présence d'un système π -conjugué le long de la chaîne principale. Ces liaisons ' π ', vont engendrer la formation d'un nuage d'électrons ' π ' qui ont la faculté de se déplacer très aisément le long de la chaîne conjuguée, et qui sont en fait responsables des propriétés fascinantes des polymères organiques conjugués. Ainsi, l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbones confère à ce type de polymères une grande rigidité rendant la plupart de ces matériaux infusibles et pratiquement insolubles dans les solvants organiques usuels. Toutefois, l'introduction de groupements latéraux flexibles, ce qu'on appelle le (dopage) a permis de contrecarrer le problème de solubilité en améliorant les interactions polymère-solvant, ainsi que l'augmentation de la conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur allant jusqu'à 10^5 S.cm⁻¹ Parmi les polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants et plus utilisés est la polyaniline vue de sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique.

III.2.2. La structure de la polyaniline

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique ponté par un hétéroatome d'azote.

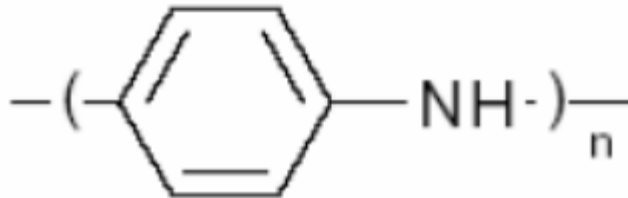


Figure 0.15: Schéma de la polyaniline

Sa structure est synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante [62] :

III.2.3. La 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 [63]. 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 [64].

Ces films à l'état oxydé sont des cations polyaniline. La charge est équilibrée par incorporation de contre-anions provenant de l'électrolyte présent dans la solution [63].

III.3. L'acide urique

III.3.1. Structure chimique

L'acide urique ou 2-6-8 trihydroxypurine est formé d'un noyau pyrimidique et d'un noyau imidazole.

Selon les conditions du milieu, l'acide urique peut être sous deux formes: la forme moléculaire ou la forme ionisée plus communément appelée urate.

III.3.2. Propriété chimique

L'acide urique est un composé chimique de formule brute $C_5H_4N_4O_3$ et dont la masse molaire est de $168,1103 \pm 0,006$ g/mol. C'est un acide faible de pKa 5,7.

Selon le pH du milieu dans lequel se trouve l'acide urique, l'équilibre sera déplacé vers la formation de la forme moléculaire pour un $pH < pK_a$ ou vers la forme ionisée pour un $pH > pK_a$.

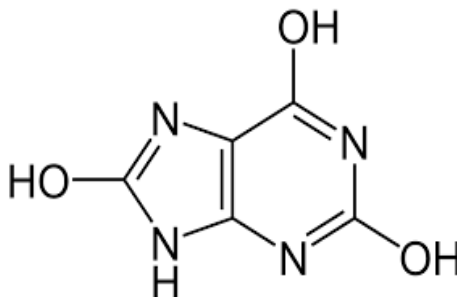


Figure 0.16 : structure de l'acide urique

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.



Figure 0.17: Montage expérimentale

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.5)

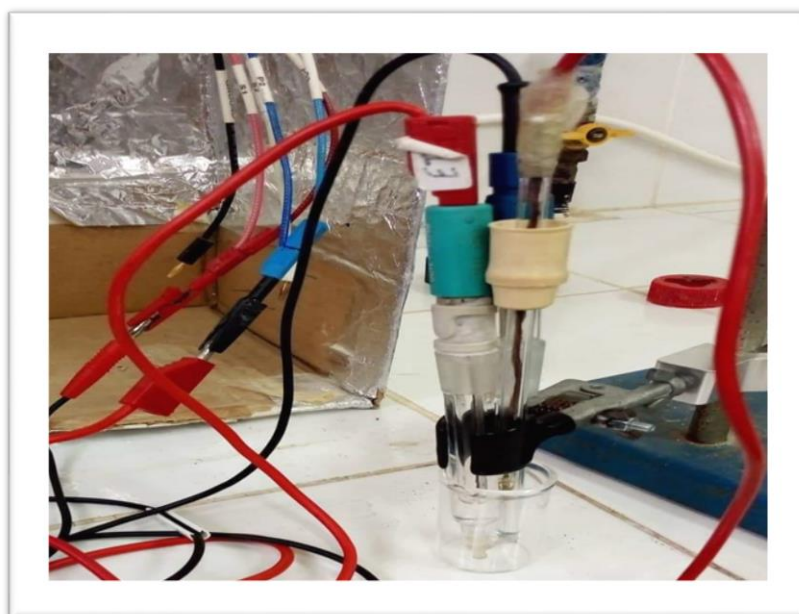


Figure 0.18 : cellule électrochimique a trois électrodes Les Un système à trois électrodes

III.4.1.1. 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 à 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.

III.4.1.2. 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 voltampérogrammes. 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



III.4.1.3. 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 exemple.

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.

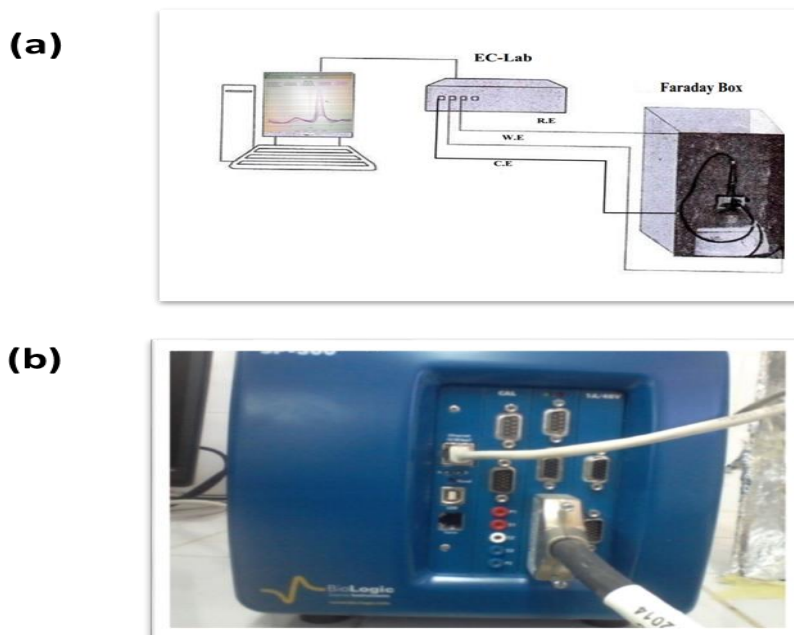


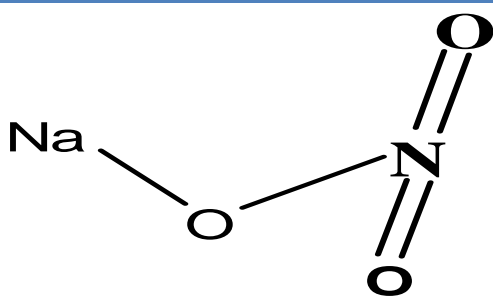
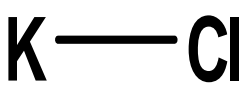
Figure 0.19 : (a) Schéma de la diapositive expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil

III.5. Les produits chimiques et biologiques utilisés

III.5.1. Acide urique

III.5.1.1. Préparation de solution électrolyte

Tableau 0.3: Préparation de la solution tampon

Les sels	Produits utilisées	Structure	La quantité	Volume
Sel	Nitrate de sodium (NaNO ₃)		1.7 mg	200 ml
Sel	KCl		Quelque goutte pour ajuster le PH a 2.2	

Chapitre III : Résultats et discussion

III.5.1.2. Préparation de solution électrolyte

Tableau 0.4: Préparation de ferreu

Les sels	Produit utilisée	Structure	La quantité	Volume
Sel (rouge)	$K_3Fe(CN)_6$		0.0252 mg	100 ml
Sel (jaune)	$K_4Fe(CN)_6$		0.00986 mg	
Un acide	HCl		0.4472mg	

III.5.1.3. Préparation des échantillons

La solution mère du nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) a été préparée à une concentration de 10^{-1} mol/l.

Les solutions filles ont été diluées dans des solutions tampon à partir de la solution mère (10^{-1} mol/l) jusqu'à une concentration de 10^{-14} mol/l (Figure III.7).

III.5.2. 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 voltammétrie cyclique a 50 mV/s et un balayage de potentiel de -0.2 a 1.4.V par rapport a une électrode de référence Ag/AgCl. L'électro-polissage de l'électrode est réalise jusqu'a l'obtention de Voltammogramme superposables (Figure III.7). Après ce traitement, l'électrode est rincée abondamment a l'eau puis séchée.

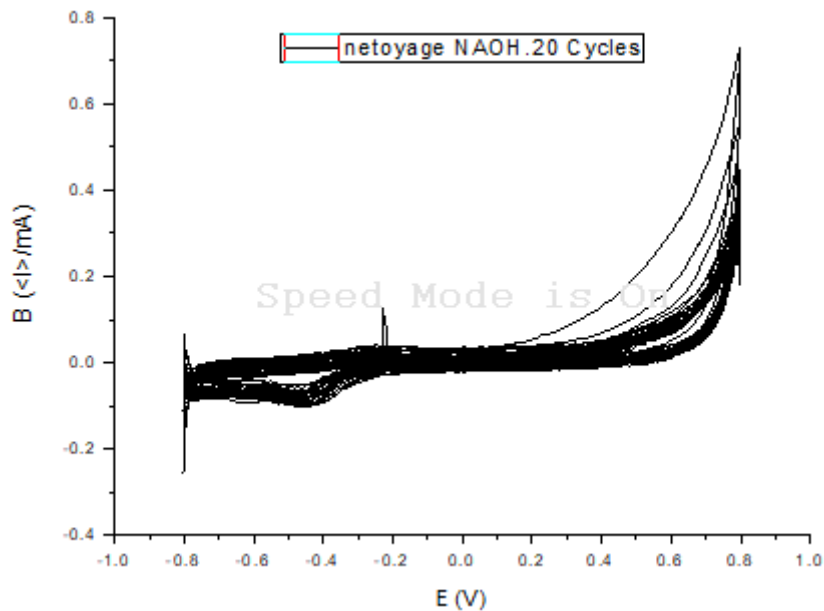


Figure 0.20 : Voltammogramme relatifs à l'activation par 20 cycles d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de NaOH (0.5M) a $V=50$ mV/s

La **figure III.8** : 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.

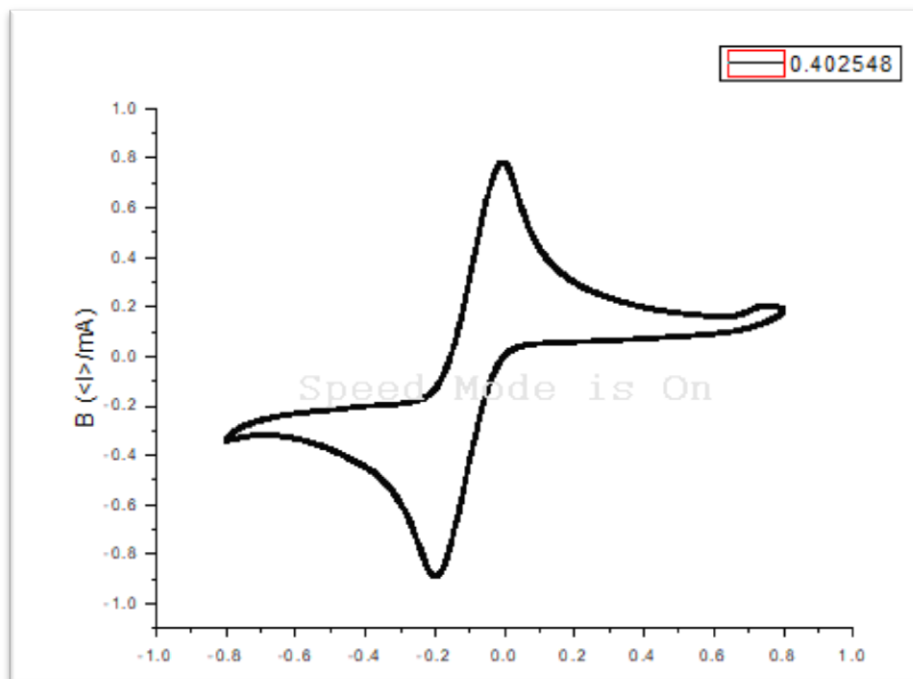


Figure 0.21: Voltammogramme de l'électrode de carbone vitreux), en milieu contenant 5mM de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$; $v = 50$ mV/s

III.5.3. Fonctionnalisation de l'électrode de carbone vitreux

III.5.3.1. Electrodéposition du polymère

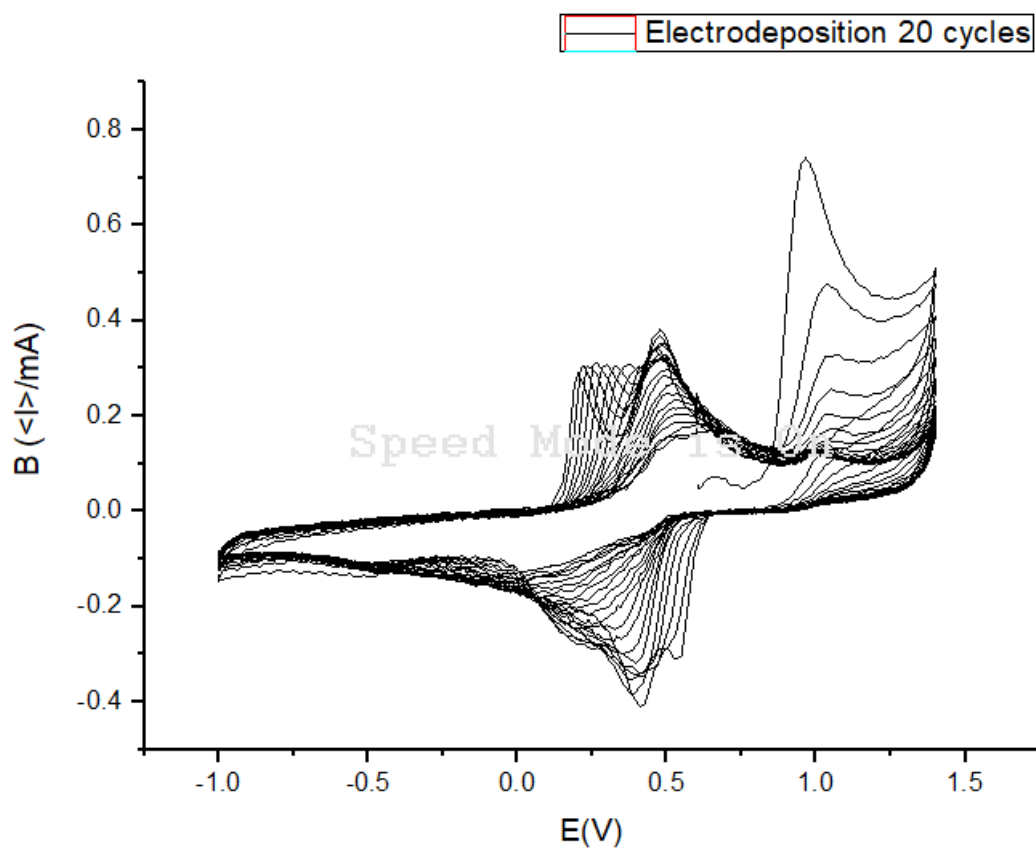
L'électrodéposition est un moyen de conception de surfaces qui permet d'exploiter un monomère par diverses réactions chimiques.

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'aniline ont été étudiées dans des solutions (neutre et acide) de milieux aqueux mais aussi dans des milieux organiques par voltammétrie cyclique [65].

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans notre travail, le dépôt de polymère a été réalisé par voie électrochimique à l'aide de la voltammétrie cyclique en utilisant l'électrolyte support l'acetonitrile contenant la 91 μ L d'aniline (0.1M) et le NET (0,1M) (NOIR ERICHROME).



La **figure III.9** montre le spectre des voltamogrammes cycliques enregistrés au cours de l'électrodéposition de 20 cycles de polyaniline.

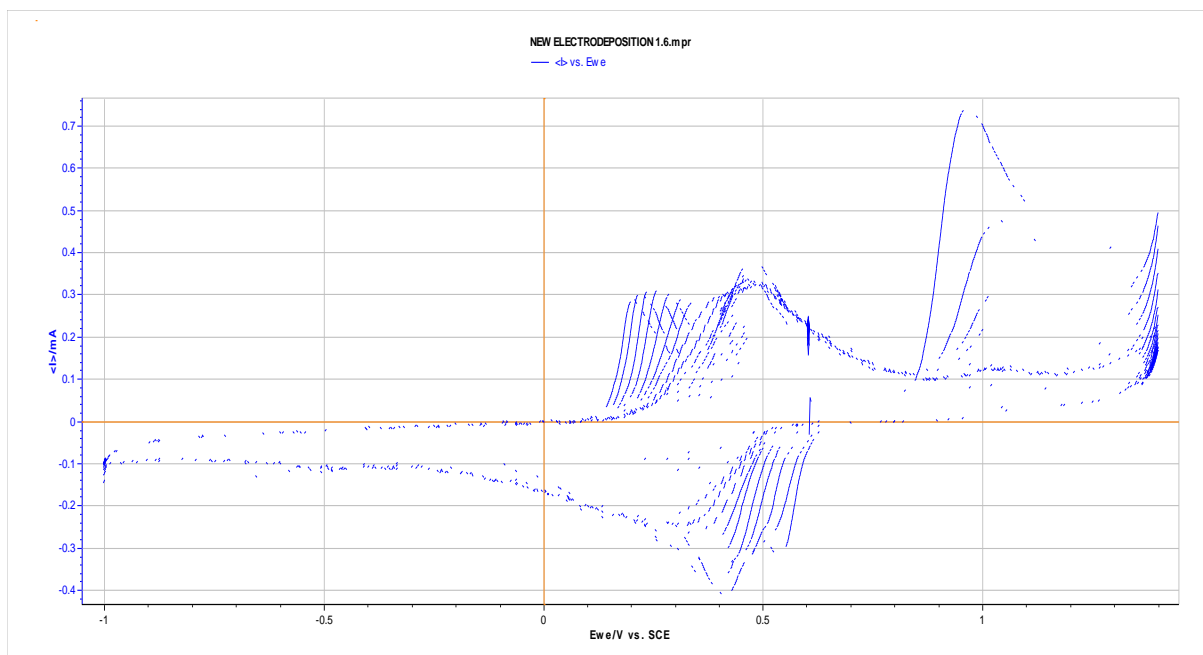


Figure 0.22: Voltammogramme cycliques successifs d'électrodéposition obtenue avec une électrode de CARBONE VITREUX/NET/PAN dans une solution de H_2SO_4 (0.1M).

Vitesse de balayage 50 mV/s.

La variation du courant est enregistrée quand le potentiel varie -1 V et 1,5 V. Pour le premier cycle, un pic apparaît vers 1,2 V 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.5.3.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique

la voltammétrie 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. Le Voltammogramme des différentes couches constituant la membrane déposé sur une électrode de carbone vitreux. présenté dans la Figure (III.4) 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 électro activé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 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.9)

III.5.3.3. Principe d'electropolymerisation

Le principe consiste a 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 utilise des le début de la polymérisation pour former un réseau réticule en trois dimensions dans lequel la molécule cible est piégée par les interactions interfacles 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 forme entre la molécule cible et les monomères fonctionnalisés est fixe a l'intérieur du réseau polymérique tridimensionnel grâce a l'utilisation d'un réticulant approprié.

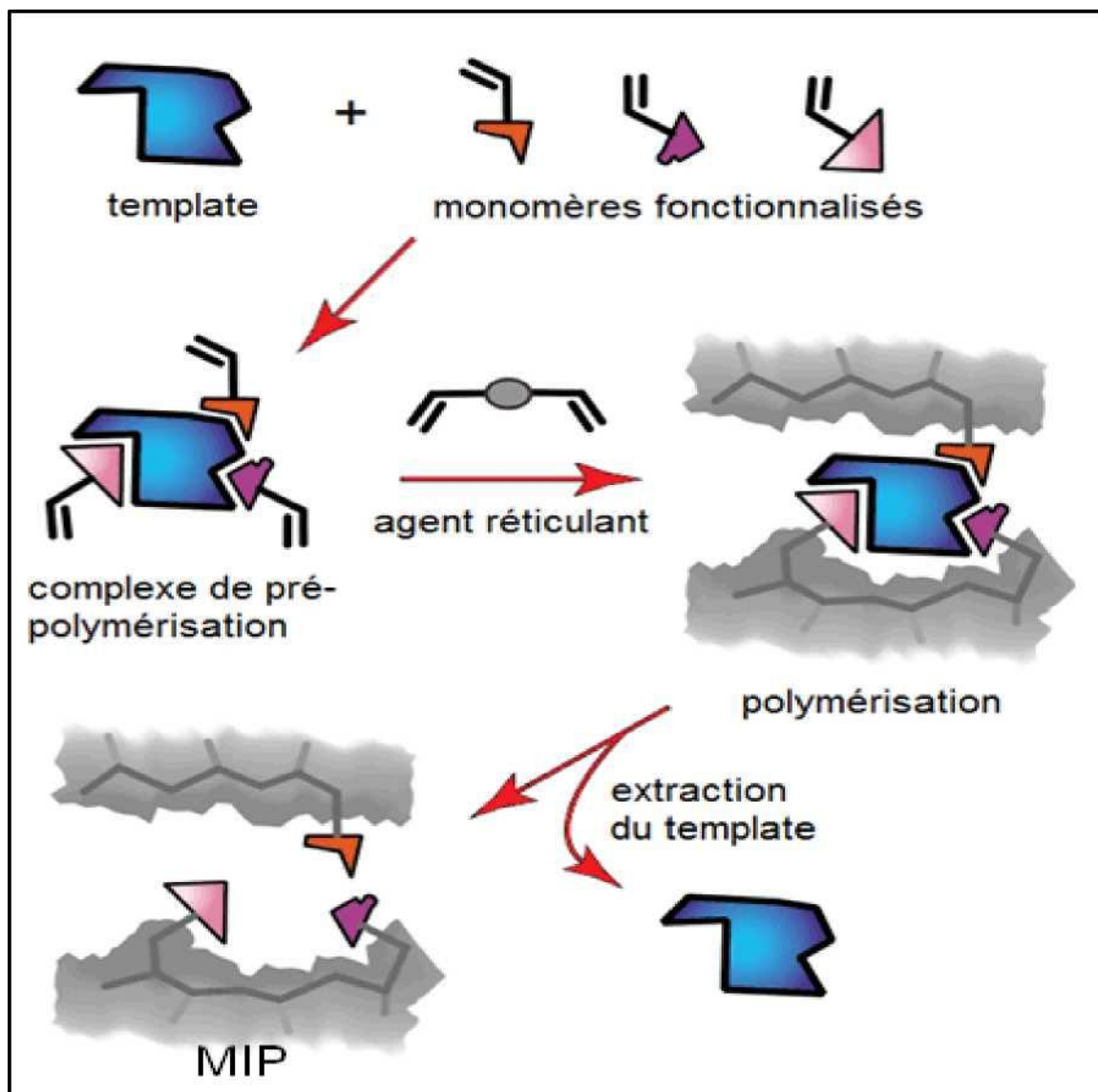


Figure 0.23: Principe de polymérisation

Avant de commencer la préparation de capteur, la surface de l'électrode de travail a été nettoyée par l'éthanol, puis par un rinçage à l'eau distillée. La gamme de potentiel appliquée varie de -1 à 1.4 V à 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 (ACIDE URIQUE). En outre, le mélange contenant 91 μl de l'aniline qui est le monomère, 0.1M d'acide urique qui est la molécule cible et le tout a été préparé dans une solution de H_2SO_4 (0.5 M) qui est l'électrolyte support. Cette étape a été effectuée par la voltammétrie 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.

Chapitre III : Résultats et discussion

La **Figure III.10** résume les étapes de la formation du nanocomposite PAN/NET/ACIDE URIQUE sur une électrode de carbone vitreux. Afin d'atteindre une sensibilité élevée de la détection d'acide urique, l'optimisation de la concentration de la cible a été étudiée. Le but de cette étape est de déterminer la concentration de cet acide réagissant complètement avec 0.1 M de l'aniline immobilisée sur la surface de l'électrode.

III.6. Réponse électrochimique du capteur vis-à-vis d'acide urique

La réponse du capteur a été mesurée après l'injection des différentes concentrations d'acide urique, en présence de H_2SO_4 , pH 7.4, (Figure III.11)

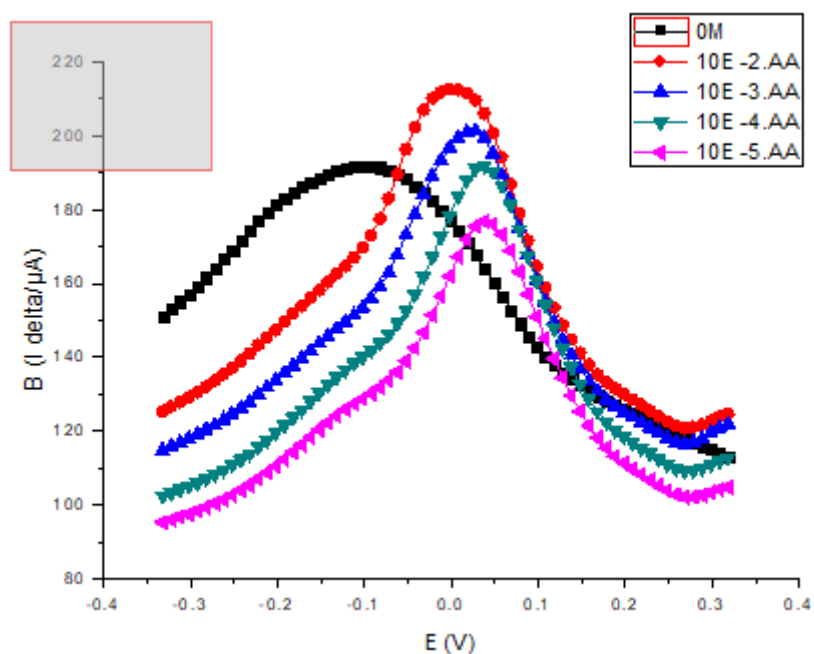


Figure 0.24: Voltammogrammes de SQW relatifs à la détection d'A.URIQUE dans un milieu de PBS (0,1M), pH=7 par la technique NIP.

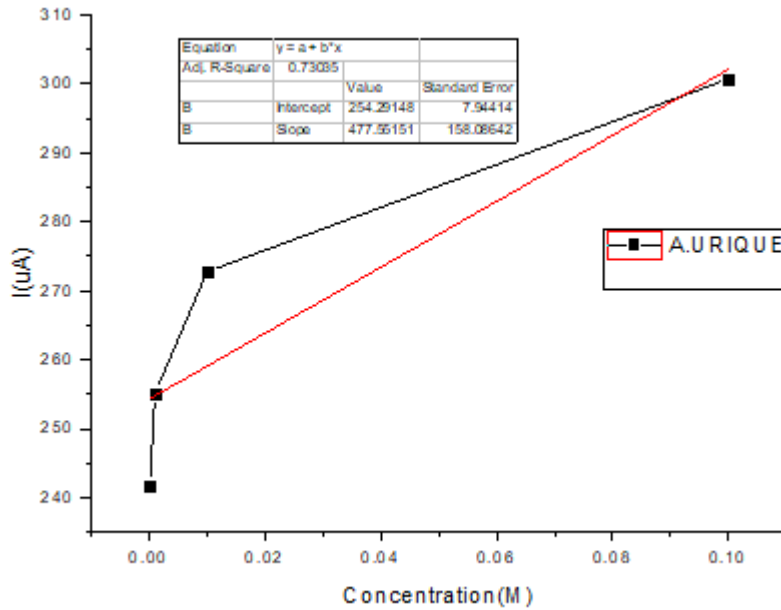


Figure II.12: Courbe d'étalonnage relatif à la détection d'acide urique par NIP

III.7. Linéarité, limite de détection

Les performances analytiques du capteur ACIDE URIQUE/NET/PANI sont comparées à celles des capteurs d'acide urique récemment publiés comme montre le Tableau III.3. La limite de détection du capteur basé sur ACIDE.URIQUE/NET/PANI se situe dans la plage inférieure des limites de détection des autres capteurs et la plage dynamique fait partie des plages les plus étendues.

Tableau 0.5: Comparaison de diverses méthodes de détection d'acide urique [66]

Electrode	Méthode	Plage dynamique	LOD	Sensibilité
Nafon/Uricase/Ferro/GCE	DPV	0.5–600 Mm	230 Nm	1.78Ma μM^{-1}
GCE/A.URIQ/NE T/PAN/	SQW	1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-3} mol. L ⁻¹	2.36x 10^{-4} mol. L ⁻¹	477.55Q/M

III.8. Etude par la technique de l'empreinte moléculaire

III.8.1 Caractérisation par voltamétrie cyclique

Les mesures par voltamétrie 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 (A.URIQUE). La réactivité de l'électrode modifiée vis-à-vis de la sonde redox est donnée par la *figure III.13*

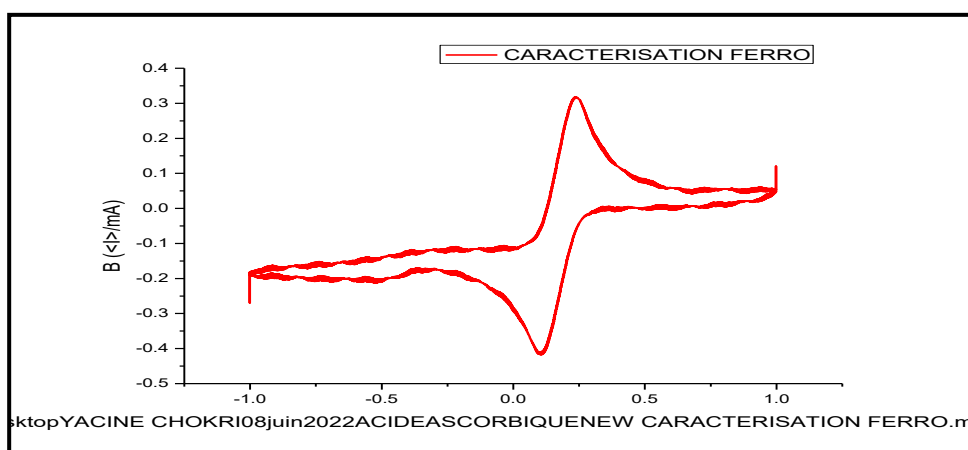


Figure.III.13 : Caractérisation par SQW du capteur vis-à-vis d'acide urique

Chapitre III : Résultats et discussion

Avant chaque mesure électrochimique, les électrodes sont stabilisées dans un tampon phosphate (0.1M) a pH=7. Des petits volumes de solution de A.URIQUE sont ensuite injectés par SQW, cela permet l'obtention des voltamogrammes suivants. (*Figure III.14*)

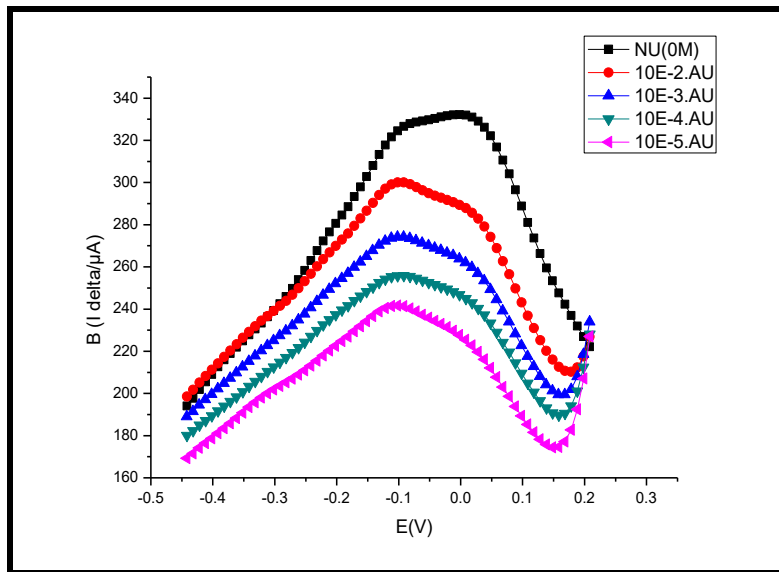


Figure III.14: Voltamogrammes de SQW relatives à la détection de A.URIQUE dans un milieu de PBS (0,1M), pH=7 par la technique MIPs.

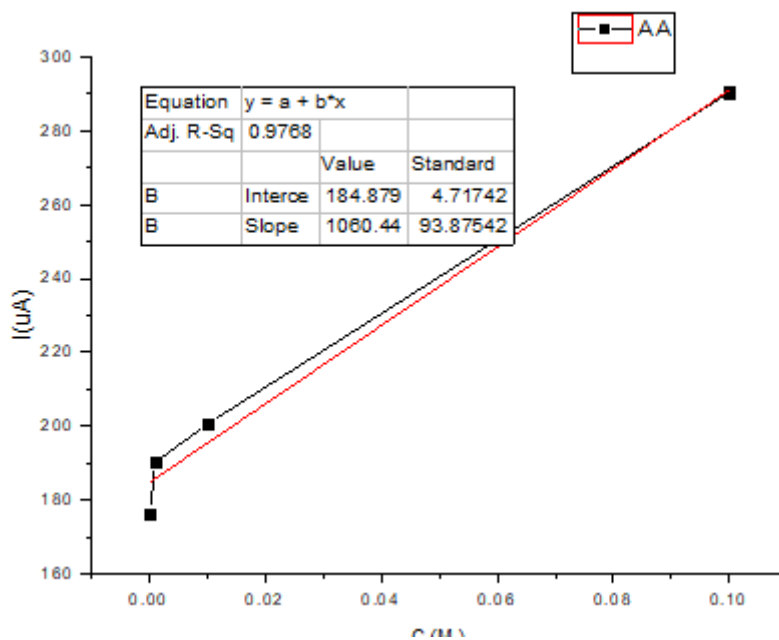


Figure III.15 : Courbe d'étalonnage relatif à la détection d'acide urique par MIP

Les voltamogrammes de la *figure III.14* montrent la présence d'un pic d'oxydation qui apparaît vers -0.2136 V / (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.16* présente les caractéristiques de la sensibilité de l'électrode modifiée. En effet, l'électrode modifiée CV/PAN /NET/A.URIQUE présente une sensibilité de $0,106044 \text{ A/mol.L}^{-1}$ définie sur un domaine de linéarité de 10^{-2} à 10^{-5} M d'acide urique, alors que la technique de l'empreinte moléculaire présente une sensibilité de $0,47755 \text{ A/mol.L}^{-1}$. Ce résultat montre l'intérêt de cette technique dans l'amélioration du processus de détection.

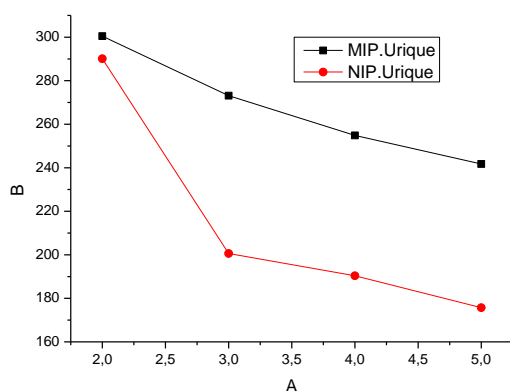


Figure III.16 : Courbes de calibration pour la détection de L' acide urique par (A) l'électrode CV/PAN/A.URIQUE réalisés dans une solution de PBS (0,1M) à pH=7 (B) MIPs.

Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons réalisé la mise au point d'un capteur à base de **ACIDE URIQUE/PANI** pour la détection d'acide urique. Les performances analytiques ont été étudiées par la voltammétrie à signaux carrés SQW. En ce qui concerne le capteur de d'acide urique, il a montré une excellente sensibilité de reconnaissance de cette molécule de 477.55 Q/M avec une limite de détection de $2.36 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.73$. Nous avons par la suite démontré la possibilité d'appliquer le système élaboré comme capteur pour la détection

Chapitre III : Résultats et discussion

d'acide urique. La sensibilité et les performances chimiques de ce capteur vis-à-vis de l'acide urique ont été améliorées par l'utilisation de la technique de l'empreinte moléculaire.

L'application de la matrice ACIDE URIQUE/PANI à l'analyse d'acide urique en milieu réel pour montre l'efficacité de notre capteur élaboré comme perspective dans le future.

Conclusion générale

Les travaux, réalisés au Laboratoire LCIP, présentés dans ce mémoire sont consacrés au développement de capteur électrochimique de carbone vitreux modifié à base d'ACIDE URIQUE/NET/PANI pour la détection d'acide urique pour des applications environnementales. Le poly aniline a été utilisé en tant que matrice afin de lui conférer sa En ce qui concerne d'acide urique propriété de détection (Sensibilité).

Références bibliographiques :

- [1] Hafaid imen études physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales ‘ Thèse de doctorat. Lyon 2009.
- [2] Shung KK, Cannata JM, Zhou QF, « Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications: A review », Journal of Electroceramics, vol. 19, 2007.
- [3] Khedouja Laoubi, “ Etude du vieillissement d’un matériau composite en verre/ polyester insaturé utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance”, Mémoire de magister, Université M’Hamed Bougara de Boumerdes, (2009).
- [4] B. De Neve, M.E.R. Shanahan, “A Study of Water Induced Degradation in an Epoxy Resin”, Polymer., Vol. 34, (1993), pp. 5099.
- [5] Q. Zheng, R.J.Morgan, “Synergistic Thermal Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and their Carbon Fibers”, Journal of Composite Materials., Vol. 27, (1993), pp. 1456.
- [6] C.H. Shen, G.S. Springer, “Moisture absorption and desorption of Composite Materials”, Environmental effects on composites materials, ed. G.S. Springer, Technomic p15, (1981)
- [7] B. Dewimille, A.R. Bunsell, “The modelling of hygrothermal ageing in glass fibre reinforced epoxy composites”, Journal of Physics D: Applied. Physics. Vol. 15, (1982), pp. 2079.
- [8] A.C. Loos, G.S. Springer, “Moisture absorption of graphite-epoxy composition immersed in liquids and in humid air”, ed. G.S. Springer, Environmental effects of composite Materials, pp. 34-49.
- [9] John Newman et Karen E. Thomas-Aleya, Electrochemical Systems, wiley-interscience, 2004, p 647.
- [10] Humenyuk.I. « developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l’analyse de l’eau ». Thèse de l’institut national des sciences appliquées de Toulouse.2005.
- [11] S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011
- [12] W. Vastarella: "Enzyme modified electrodes in amperometric biosensors", PhD thesis,2001 .
- [13] R. S. Freire, C. A. Pessoa, L. D. Mello and L. T. Kubota: "Direct Electron Transfer: An Approach for Electrochemical Biosensors with Higher Selectivity and Sensitivity", J. Braz.

Chem. Soc, 14-2 (2003) 230-243.

[14] JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., Les Capteurs Chimimiques. 1998.

[15] BenAli, M., et al., Materials Science and Engineering, 1998: p. C6: p.53-58.

[16] Ali, M.B., et al., Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000. 62(3): p. 233-237.

[17] Levitchev, S.S., et al., Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997. 44(1-3): p. 397-401.

[18] Morf, W.E., The principles of ion-selective electrodes and membranes transport. New York: Elsevier scientific publishing company, 1981. 2.

[19] Koryta, J., Theory and applications of ion-selective electrodes: Part 5. Analytica Chimica Acta, 1984. 159: p. 1.

[20] Fabry, P., et al., Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na⁺-selective electrode. Sensors and Actuators, 1988. 15(1): p. 33.

[21] [Mourzina, Y.G., et al., Copper, cadmium and thallium thin film sensors based on chalcogenide glasses. Analytica Chimica Acta, 2001. 433(1): p. 103-110.

[22] Schonung, M.J., et al., Thin film sensors on the basis of chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000. 68(1-3): p. 254-259.

[23] Mourzina, Y., et al., A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000. 71(1-2): p. 13-18.

[24]. Wolf, C., Quinn, P., Koumanov, K., Chachaty, C., Tenchov, B.(1999) Arrangement physique des lipides membranaires susceptibles d'être utilisés par les processus d'assemblage cellulaire des protéines. Journal de la Société de biologie, 193, 117-123.

[25] Randles, J. E. (1948). A cathode ray polarograph. Part II. The current-voltage curves. Transactions of the Faraday Society, 44, 327-338

[26] G.CAUQUIS et D.SERVE, "Quelques observations relatives aux voltammétries sur électrode de carbone vitreux dans les milieux aprotiques", J. Electroanal. Chem., Vol. 34,1972, pp. A1-A6

[27] R. BOURGEOIS et A. DELAY," Contribution de la voltammétrie a l'étude du comportement électrochimique, sur électrode de mercure, de certains ortho- et para-nitrophenylazobenzenes", Electrochimie. Acta, Vol.22(8), 1977, pp. 857-865.

- [28] A.A. İsbir-Turan, Z. Üstündağ, E. Kılıç, R. Güzel, Ö. Uçkan, A.O. Solak, 2-Benzo [c] cinnoline and 2-benzo[c] cinnoline 6-oxide modified glassy carbon electrodes: electrocatalytic reduction of dioxygen in aqueous media, *Instrumentation Science and Technology*, 39 (2011) 149-160.
- [29] Z. Üstündağ, A. Osman Solak, "EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization", *Electrochim. Acta*, Vol. 54(26), 2009, pp. 6426–6432.
- [31] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul , C. S. Henry, "Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nan composite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) ", *Anal. Chime. Acta*, Vol. 874, 2015, pp. 40–48.
- [32] M. Yüce , H. Nazır , G. Dönmez, "Using of Rhizopus arrhizus as a sensor modifying component for determination of Pb (II) inaqueous media by voltammetry", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 7551–7555
- [33] W. Zhan g, J . Yin, F .Min , L . Jia , D. Zhang ,Q. Zhang, J .Xie , "Cyclic voltammetry analysis of copper electrode performance in Na₂WO₄ solution and optical property of electrochemical synthesized CuWO₄ nanoparticles", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 690, 2017, 221-227
- [34] B. Bennett, J. Chang, A. J. Bard, "Mechanism of the Br₂/Br⁻ Redox Reaction on Platinum and Glassy Carbon Electrodes in Nitrobenzene by Cyclic Voltammetry", *Electrochim . Acta*, Vol. 219, 2016, pp. 1–9
- [35] H. Heydari, M. B. Gholivand , A. Abdolmaleki, "Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: An ultra-sensitive hydrazine sensor", *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 66, 2016, pp. 16–24
- [36] TOUATI Amina, Élaboration de nouveaux capteurs chimique set biocapteurs sélectifs pour la détection duZinc et de l'urée dans les milieux réels, 'Université de Badji Mokhtar Annaba, thèse de doctorat, 2017.
- [37] D. Sousan et al., Square Wavevoltammetry. Part I : theoretical aspects, *Quim. Nov.* 26 (2) (2003) 81-89.
- [38] R. Jainn, S. Sharma, Glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nabo tubes sensor for the quantification of antihistamine drug pheniramine in solubilized systems, *J.Pharm. Anal* 2 (1) (2012) 56-61

- [39] Agarwal, P., Orazem, M. E., & Garcia-Rubio, L. H. (1995). Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig
- [40] A. Piletsky, T. L. Panasyuk, E. V Piletskaya, I. A. Nicholls, and M. Ulbricht, “Receptor and transport properties of imprinted polymer membranes - a review,” *J. Memb. Sci.* vol. 157, pp. 263 – 278, 1999.
- [41] B. Bali, D. Jauhari, and M. P. Tiwari, “A dual-template imprinted polymer-modified carbon ceramic electrode for ultra-trace simultaneous analysis of ascorbic acid and dopamine,” *Biosens. Bioelectron.* vol. 50, pp. 19–27, 2013.
- [42] M. Lütfi and N. Atar, “A novel Voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in p- aminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes : Application to the simultaneous determination of quercetin and rutin,” *Electrochim. Acta* vol. 119, pp. 24–31, 2014.
- [43] S. Gam-Derouich, M. Jouini, D. Ben Hassen-chehimi, and M. M. Chehimi, “Aryl diazonium salt surface chemistry and graft photopolymerization for the preparation of molecularly imprinted polymer biomimetic sensor layers,” *Electrochim. Acta*, vol. 73, pp. 45–52, 2012
- [44] D. J. Dyer, J. Feng, R. Schmidt, V. N. Wong, T. Zhao, and Y. Yagci, “Photoinduced Polymerization from Dimethylamino-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold,” *Macromolecules*, vol. 37, pp. 7072–7074,
- [45] Rutkowska, M.; Płotka-Wasyłka, J.; Morrison, C.; Wieczorek, P. P.; Namieśnik, J.; Marć, M. Application of Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chiral Separations and Analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2018, 102, 91–102
- [46] Ansell, R. J.; Kuah, J. K. L.; Wang, D.; Jackson, C. E.; Bartle, K. D.; Clifford, A. A. Imprinted Polymers for Chiral Resolution of (±)-Ephedrine, 4: Packed Column Supercritical Fluid Chromatography Using Molecularly Imprinted Chiral Stationary Phases. *J. Chromatogr. A* 2012, 1264, 117–123.
- [47] Hebert, B.; Meador, D. S.; Spivak, D. A. Scalemic and Racemic Imprinting with a Chiral Crosslinker. *Anal. Chim. Acta* 2015, 890, 157–164.
- [48] Gutierrez-Climente, R.; Gomez-Caballero, A.; Guerreiro, A.; Garcia-Mutio, D.; Unceta, N.; Goicolea, M. A.; Barrio, R. J. Molecularly Imprinted Nanoparticles Grafted to Porous Silica as Chiral Selectors in Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* 2017, 1508, 53–64.
- [49] O’Shannessy, D. J.; Ekberg, B.; Andersson, L. I.; Mosbach, K. Recent Advances in the Preparation and Use of Molecularly Imprinted Polymers for Enantiomeric Resolution of

Amino Acid Derivatives. *J. Chromatogr. A* 1989, 470 (2), 391–399.

[50] Sellergren, B. Molecular Imprinting by Noncovalent Interactions: Tailor-Made Chiral Stationary Phases of High Selectivity and Sample Load Capacity. *Chirality* 1989, 1 (1), 63–68.

[51] Kulsing, C.; Knob, R.; Macka, M.; Junor, P.; Boysen, R. I.; Hearn, M. T. W. Molecular Imprinted Polymeric Porous Layers in Open Tubular Capillaries for Chiral Separations. *J. Chromatogr. A* 2014, 1354, 85–91. 187

[52] Pichon, V.; Chapuis-Hugon, F. Role of Molecularly Imprinted Polymers for Selective Determination of Environmental Pollutants—a Review. *Anal. Chim. Acta* 2008, 622 (1–2), 48–61.

[53] Speltini, A.; Scalabrini, A.; Maraschi, F.; Sturini, M.; Profumo, A. Newest Applications of Molecularly Imprinted Polymers for Extraction of Contaminants from Environmental and Food Matrices: A Review. *Anal. Chim. Acta* 2017, 974, 1–26.

[54] Madikizela, L. M.; Tavengwa, N. T.; Chimuka, L. Applications of Molecularly Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Analgesics from Environmental Waters and Biological Samples. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018, 147, 624–633.

[55] Haupt, K.; Mosbach, K. Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chem. Rev.* 2000, 100(7), 2495–2504.

[56] Puoci, F.; Cirillo, G.; Curcio, M.; Iemma, F.; Parisi, O. I.; Spizzirri, U. G.; Picci, N. Molecularly Imprinted Polymers (PIMs) in Biomedical Applications. In *Biopolymers; InTech*, 2010.

[57] Updike, S. J.; Hicks, G. P. The Enzyme Electrode. *Nature* 1967, 214, 967, 986–988.

[58] : Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J. ; Cooper, T.M.; Gresser, J.D.; Marcel Dekker, NY., 1997, p 167. [46] : Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K; Heeger, A.J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, p (16), 578.

[59] : Chiang, C.K; Fincher, C.R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, Alan G. *Phys. Rev. Lett.* 1977, p39(17), 1098.

[60]: K.D. Kreuer; S.J. Paddison ; E. Spohr ; M. Schuster ; *Chem. Rev.*, 104, 4637, (2004).

[61]: J. M. MARGOLIS; *Conductive polymers and plastics*, Chapman et Hall, New York, (1989).

[62] Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., “Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors”, *Analytica Chimica Acta*, V.475, (2003), 1-15.

Références bibliographiques

[63] L. DUIC, "Polyaniline: Electrochemical Synthesis", In: J.C. SALAMONE, "Polymeric Materials Encyclopedia", [CDROM], Cleveland: CRC Press Inc, 1996.

[64] A.EFTEKHARI, M.HARATI, M.PAZOUKI, "Electrochemical Synthesis of Polyaniline Macro-tubes on Aluminium Substrate", *Synthetic Metals*, Vol.156, 2006, pp 643–647.

[65] N.V. BLINOVA, J. STEJSKAL, M.TRCHOVA, J. PROKES, M. OMASTOVA, "Polyaniline and Polypyrrole: a Comparative Study of the Preparation" *European Polymer Journal* Vol. 43, 2007, pp 2331–2341.

[66] Ghosh, T., Sarkar, P. & Turner, A. P. F. A novel third generation uric acid biosensor using uricase electro-activated with ferrocene on a Nafon coated glassy carbon electrode. *Bioelectrochemistry* 102, 1–9 (2015).