

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBESLAGHROUR-KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE
Département de Génie industrielle



جامعة عباس لغرور خنشلة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة الصناعية

Mémoire de Master

No. Réf. :/...../2021

Domaine : Science et Technique
Filière : Science et Génie de l'environnement
Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement

Réalisé par :

Abderrezeg Norelhouda

Aogab Samah

Thème

**Etude de la sensibilité d'une électrode
modifié a base de polyaniline/Nichel
pour détecter l'acide ascorbique**

Soutenu le 10/07/2021 devant la commission d'examen composée de :

Dr. Makhloufi Abdesslem

Mme. Redjil Souhila

Dr. Touati Amina

Président

Directrice du Mémoire

Examinatrice

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu clément et miséricordieux, ce travail à pu voir le jour. Je le dédie :

Aux êtres les plus chers: Mon adorable mère et Mon estimable père qui ont toujours été la pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérances.

A mes frère Ahmed & Fares mes plus chères au monde que j'aime énormément.

A mes sœur Bidida & Loubna mes plus chères au monde que j'aime énormément.

A mon encadreur que j'admire beaucoup pour ses valeurs humaines Mme. Redjil Souhila.

A tous mes amies surtout Nadjat.

A tous ceux qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce mémoire.

Norelhouda

Dédicace

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te protégé, à toi mon père.

A mes sœur Naziha & Chahra & Salsabil mes plus chères au monde que j'aime énormément.

A mes frère Hamza & Bilal & Fares mes plus chères au monde que j'aime énormément.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour,

A la famille AOGAB. Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A tous mes professeurs : Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération.

A tous mes amie : Hind-Nadjat-Rim-Mimi-Iman-Rachida sans oublier mon binôme que j'aime Norelhouda.

Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.

SAMAH

Remerciements

Je tiens à remercier, en tout premier lieu, Mme. Redjil Souhila a l'université de Abbes Laghrour-khenchela pour avoir accepté de m'encadrer et qui ma fait confiance et apporté ses conseils tout au long de réalisation de ce travail. Merci pour son accueil, sa disponibilité, et son enthousiasme.

J'adresse aussi mes sincères remerciements Touati Amina pour son aide dans les travaux de laboratoire.

Mes remerciements à tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tien à remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail de recherche.

Enfin je remercie tous les membres de l'équipe du département génie des procédés

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	XI
<i>Chapitre 01</i>	<i>1</i>
GENERALITE SUR LES CAPTEURS	1
1.1. Introduction :	1
1.2. Les capteurs :	1
1.2.1. Définition :	1
1.2.2. Eléments constitutifs d'un capteur :	2
1.2.3. Caractéristiques d'un capteur :	2
1.2.4. Grandeurs d'influence :	4
1.2.5. Classification des capteurs :	5
1.2.6. Limites d'utilisation d'un capteur et étendue de mesure :	5
1.3. Les capteurs chimiques et biochimiques :	6
1.3.1. Définition :	6
1.3.2. La couche sensible :	6
1.3.3. Les transducteurs :	7
1.3.4. Les biocapteurs :	7
1.4. Les capteurs électrochimiques :	8
1.4.1. Rappel :	8
1.4.2. Classification des capteurs électrochimiques :	8
1.4.3. Caractéristiques des capteurs potentiométriques à ions :	11
1.5. Electrodes chimiquement modifiées :	12
1.5.1. Définition:	12
1.5.2. Intérêt des électrodes chimiquement modifiées:	13
1.5.3. Types d'électrodes chimiquement modifiées:	13
1.5.4. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques :	14
1.6. Conclusion	17
<i>Chapitre 02</i>	<i>19</i>
GENERALITE SUR L'ACIDE ASCORBIQUE ET LA POLYANILINE.....	19
2.1. Introduction :	19
2.2. Généralité sur l'acide ascorbique :	19
2.2.1. Définition et structure :	19
2.2.2. Distribution de vitamine C et son transport :	21

2.2.3. Sources alimentaires :.....	21
2.2.4. Métabolisme de la Vitamine C :.....	21
2.2.5. Propriétés physico-chimiques :.....	22
2.2.6. Détection électrochimique de l'acide ascorbique :.....	23
2.2.7. Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique :.....	24
2.3. Généralité sur la polyaniline :.....	25
2.3.1. Historique :.....	25
2.3.2. Etats d'oxydation :.....	25
2.3.3. Techniques de synthèse :.....	26
2.3.4. Propriétés conductrices – Dopage :.....	27
2.3.5. Capteurs chimiques à base de PANI :.....	28
2.4. Conclusion.....	29
<i>Chapitre 03.....</i>	<i>31</i>
TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES.....	31
3.1. Introduction :.....	31
3.2. Partie 1 : Techniques expérimentales :.....	31
3.2.1. Techniques électrochimiques:.....	31
3.2.2. Techniques spectroscopiques :.....	39
3.3. Partie 2 : Méthodes Expérimentales :.....	42
3.3.1. Dispositif Experimental :.....	42
3.3.2. Préparation de PANI–Ni/SPCE :.....	45
3.3.3. Résultats et discussion :.....	47
3.4. Conclusion :.....	55
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	XIII

Liste des figures

Figure 1-1 : Représentation fonctionnelle.....	2
Figure 1-2: Eléments constitutifs d'un capteur.....	2
Figure 1-3 : Etendue de mesure et courbe d'étalonnage.....	3
Figure 1-4 : domaine de destruction.....	6
Figure 1-5: Principe de fonctionnement d'un biocapteur (capteur chimique) [11].....	8
Figure 1-6: Capteur a transistor ISFET	10
Figure 1-7 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	16
Figure 2-1: Structure de l'acide L-ascorbique.....	20
Figure 2-2: Forme réduite, forme radicalaire et forme oxydée de la vitamine C.	22
Figure 2-3: Mécanisme de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu neutre et acide sur une électrode de platine.....	24
Figure 2-4 : Représentation chimique de la polyaniline	25
Figure 2-5: Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline	26
Figure 2-6 : Méthodes de conversion entre les différents états de la polyaniline.....	27
Figure 3-1 : techniques électrochimiques.....	32
Figure 3-2: L'allure générale de la courbe Voltampérométrique.	33
Figure 3-3: Programmation du potentiel au cours du temps en Voltampérométrie cyclique.....	34
Figure 3-4 : Aspect général d'un voltampérogramme.	34
Figure 3-5: Dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.	36
Figure 3-6: cellule électrochimique à trois électrodes.....	36
Figure 3-7 : l'électrode de travail.....	37
Figure 3-8: L'électrode de référence.....	37
Figure 3-9: contre électrode.....	38
Figure 3-10 : Présentation du spectre IR.....	41
Figure 3-11: (a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographe de l'appareil.....	44
Figure 3-12 : Voltammogrammes cycliques de nettoyage de l'électrode de travail	45
Figure 3-13 : résultat final de la solution	46
Figure 3-14 : résultat final de la solution après 24h.	46
Figure 3-15 : Filtration de la solution.....	47
Figure 3-16 : précipité après lavage	47

Figure 3-17 : Spectres comparatives de la polyaniline synthétisée (notre composite) et (B) la polyaniline fabriquée selon le protocole rapporté par MOUZALI Saida [73].....	48
Figure 3-18 : Les solutions filles ont été diluées dans la même solution électrolyte à partir de la solution mère de concentration (10^{-5}).....	52
Figure 3-19 : Réponse de la VC enregistrées lors d'électrodéposition d'un film de PANI -Ni à ECV dans une solution de 0.5 M de H_2SO_4 avec une vitesse de balayage de 20mV/s.....	52
Figure 3-20 : Caractérisation de l'ECV nue et modifiée ECV /PANI-Ni par voltamétrie cyclique à 50mV/s.....	53
Figure 3-21 : CV obtenus à ECV / PANI-Ni dans une solution tampon phosphate (pH 7,0) contenant différentes concentrations d'AA (1, 5, 7 μ M), une vitesse de balayage de 50 V /s.	54
Figure 3-22 : Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics de réduction en fonction du logarithme de la concentration en AA.	55

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide L-ascorbique.....	20
Tableau 2-2 : Spectre d'absorption de l'acide L-ascorbique suivant le pH.....	21
Tableau 2-4: Propriétés chimiques de l'acide ascorbique.....	23
Tableau 2-5: Propriétés physiques de l'acide ascorbique	23
Tableau 3-1: liste des réactifs et des produits utilisés dans la partie expérimentale.....	42
Tableau 3-2: Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.	49
Tableau 3-3 : Préparation de la solution Cyanure de fer.....	50
Tableau 3-4 : préparation d'une solution tampon de phosphate a PH égale 7.	50
Tableau 3-5 : préparation d'une solution tampon de phosphate a PH égale 7	51

Listes des Acronymes et Symboles

Acronymes

VC	Voltammétrie Cyclique
CAS	Chemical Abstract Service
EPC	Electrodes à Pâte de Carbone
AA	Acide Ascorbique
ISFET	Ion Sensitive Field Effect Transistor
PBS	Phosphate Buffer Saline

Symboles

g	La constante caractéristique d'un produit connu
A/l	La constante géométrique de la cellule
E	Potentiel de l'électrode
E_{eq}	Potentiel standard.
n	Nombre de charge de l'espèce .
R	Constante des gaz parfaits ($R= 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
T	Température
F	Constante de Faraday
Q	Charge totale
N	Nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode
I_{Pa}, I_{Pc}	Courants des pics anodique et cathodique.
E_{Pa}, E_{Pc}	Potentiels des pics anodique et cathodique.
$E_{Pa}/2, E_{Pc}/2$	Potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.
ΔE_P	Différence de potentiel entre E_{Pa} et E_{Pc}

INTRODUCTION GENERALE

L'acide ascorbique (AA) est un nutriment vital pour l'homme et il est largement utilisé dans l'industrie alimentaire. Parmi les organes animaux, le foie, les leucocytes et le lobe antérieur de l'hypophyse présentent les concentrations les plus élevées d'AA. Il est impliqué dans plusieurs rôles biologiques, notamment la cicatrisation des blessures et dans la synthèse du collagène, des os, des vaisseaux sanguins et des tendons. L'AA est également présent dans le cerveau des mammifères avec plusieurs amines neurotransmettrices. Il a été utilisé dans la prévention et le traitement du rhume, des maladies mentales, de l'infertilité et du cancer [1].

En raison de l'importance susmentionnée de l'AA, sa détermination sensible est très importante dans le diagnostic clinique du point de vue de la perception. Les méthodes électrochimiques sont les plus préférables dans la détermination de l'AA, car elles sont simples, rapides, peu coûteuses et portables [1].

Bien que les méthodes analytiques traditionnelles puissent être utilisées pour détecter l'AA, les méthodes électrochimiques sont les plus préférables en raison de leur simplicité, de leur faible coût, de leur manipulation facile, de leur temps de réponse rapide, de leur portabilité et de leur faible consommation d'énergie.

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/ électrolyte ; Toutefois la modification d'électrode permet de doter la surface conductrice ou semi-conductrice de propriétés électrochimiques ou chimiques. L'étude des transferts d'ions à l'interface d'électrode modifiée représente une base intéressante pour le développement de capteurs électrochimiques. A cet effet, l'objectif de la manipulation de surface est le développement des capteurs, le plus souvent miniaturisables. Les multiples fonctionnalisations pouvant être pour de telles électrodes modifiées donnent lieu à de nombreuses applications.

Les électrodes non modifiées sont moins sélective, et moins reproductible et donc des modifications chimiques correctement conçus sont nécessaires. Ces modifications chimiques sont capables d'améliorer la sélectivité, la sensibilité et les performances globales du capteur.

Différentes techniques électroanalytiques ont été employées pour la détection de l'acide ascorbique à savoir la voltampérométrie cyclique, La spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltampérométrie différentielle à onde carrée. Ces techniques offrent une excellente sensibilité et permettent la détermination simultanée de plusieurs éléments.

La polyaniline, souvent abrégée en PANI est un polymère conducteur aux multiples applications en raison de sa stabilité chimique, de sa conductivité électrique élevée, et de la facilité de sa synthèse et de son dopage.

De même, les nanoparticules de nickel (Ni) ont de bonnes propriétés électrocatalytiques, une grande surface et une bonne conductivité . Ces derniers temps, les composites préparés à partir de polymères conducteurs et de nanoparticules métalliques ont trouvé une large applicabilité électrochimique.

Dans le présent travail, nous avons préparé un composite PANI/Ni via une méthode chimique simple et développé un capteur sensible pour la détermination de l'AA. Le composite est préparé par une approche chimique simple en utilisant des précurseurs moins chers.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons succinctement les différents types des capteurs. Les capteurs chimiques, objet de notre étude, seront présentés de façon plus approfondie.

Dans le deuxième chapitre, après avoir introduit la nécessité de l'analyse de l'AA chez les patients, Aussi, nous présentons également la distribution de vitamine C et son transport dans l'organisme humain, les Propriétés physico-chimiques Détection électrochimique de l'acide ascorbique et le mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique ainsi que généralités sur la polyaniline et leur synthèse.

Enfin, le dernier chapitre comporte deux parties ; la première partie a été consacrée à des rappels sur les différentes techniques utilisées telle que la spectroscopie infrarouge et la voltampérométrie cyclique appliquée à l'analyse électrochimique.

La seconde partie nous présentons la détection de l'acide ascorbique en utilisant une électrode modifiée à base de composé de polyaniline et de nickel.

Bien sur, le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre 01

GENERALITE SUR LES CAPTEURS

1.1. Introduction :

Le développement des techniques de la microélectronique a permis d'obtenir des composants électroniques plus perfectionnés. Une des conséquences de ce développement est la nouvelle génération des micros capteurs miniaturisés [2].

Ces micro capteurs présentent un marché potentiel considérable dans de nombreux secteurs d'activité comme l'industrie, l'environnement, le biomédical....grâce à leurs avantages : petite taille, possibilité d'une production de masse à bas prix et intégration d'un ou de plusieurs capteur avec le circuit de traitement du signal sur la même puce.

Ces besoins croissants de capteurs ultrasensibles et rapides ont engendré une émergence de solution technologiques basées sur des principes de détection très variés combinant des domaines de recherche pluridisciplinaires : association de la physique avec la chimie, avec la biologie, ou la biologie avec la chimie, etc.

1.2. Les capteurs :

1.2.1. Définition :

Un capteur est un organe de prélèvement d'informations qui élabore à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (souvent électrique).

Cette grandeur représentative de la grandeur prélevée est utilisable à des fins de mesure ou de commande. [3].

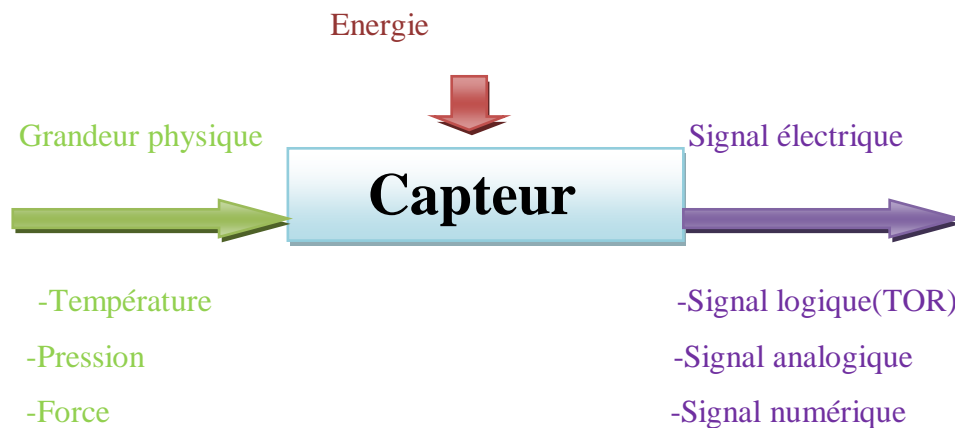


Figure 1-1 : Représentation fonctionnelle

1.2.2. Eléments constitutifs d'un capteur :

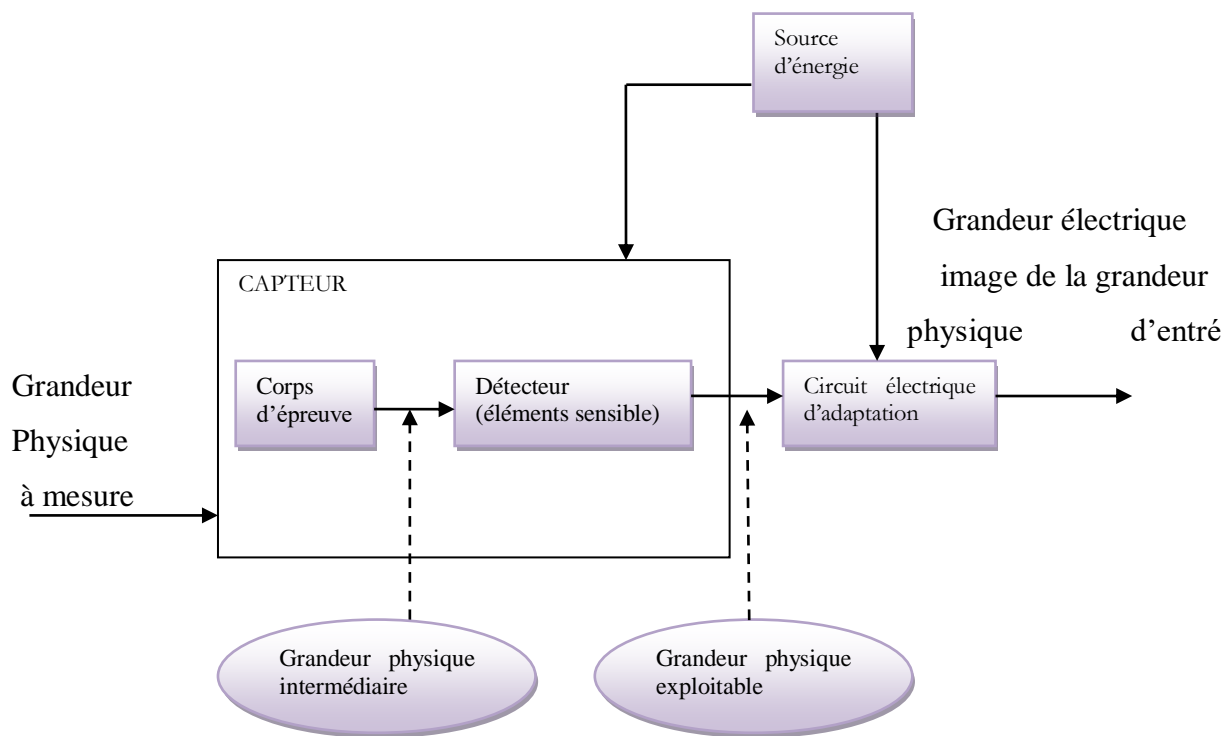


Figure 1-2: Eléments constitutifs d'un capteur.

1.2.3. Caractéristiques d'un capteur :

1.2.3.1. Étendue de mesure :

La caractéristique d'un capteur, appelée aussi courbe d'étalonnage est la courbe d'entrée-sortie de celui-ci. C'est une courbe qui exprime la relation d'évolution de la grandeur de sortie en

fonction de la grandeur d'entrée. Il s'agit d'une courbe en régime permanent qui ne donne pas d'informations sur les caractéristiques transitoires du capteur.

Sur cette courbe, on notera l'étendue de mesure. C'est la différence algébrique entre les valeurs extrêmes pouvant être prises par la grandeur à mesurer, pour laquelle les indications d'un capteur, obtenues à l'intérieur du domaine d'emploi en une seule mesure, ne doivent pas être entachées d'une erreur supérieure à celle maximale tolérée. [4]

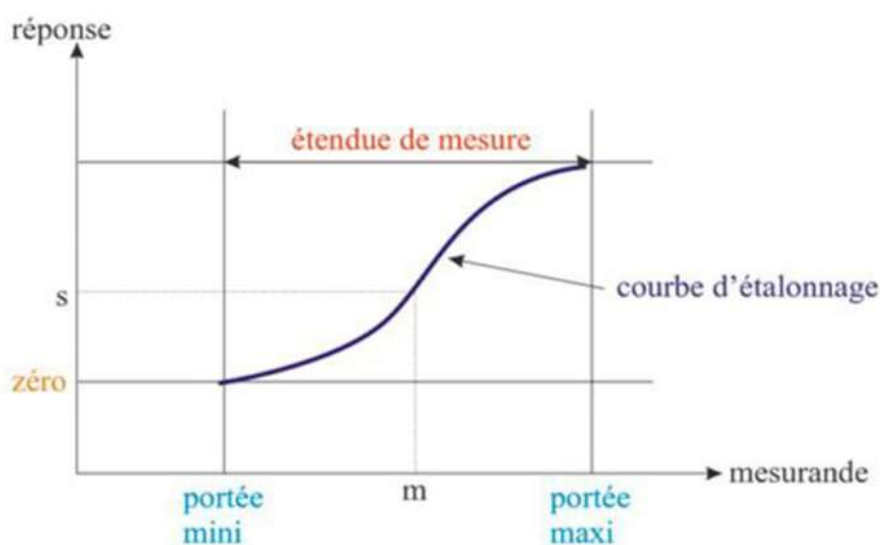


Figure 1-3 : Etendue de mesure et courbe d'étalonnage.

Un capteur peut généralement être exploité en dehors de « l'étendue de mesure », mais dans ce cas il ne bénéficie plus de la garantie du constructeur quant à ses performances métrologiques.

1.2.3.2. Sensibilité :

Pour une valeur donnée de la grandeur à mesurer G , la sensibilité s'exprime par le quotient de la variation de la grandeur de sortie S par la variation correspondante de la grandeur mesurée autour de la valeur G .

$$S = \frac{\Delta S}{\Delta G}$$

Dans le cas le plus général (la courbe d'étalonnage n'est pas linéaire), la sensibilité représente la pente de la tangente en un point à la courbe d'étalonnage.

1.2.3.3. Précision :

La précision caractérise l'aptitude d'un capteur à donner des indications proches de la valeur

vraie de la grandeur mesurée.

1.2.3.4. Hystérésis :

L'hystérésis ou la réversibilité caractérise l'aptitude d'un capteur à fournir la même indication lorsqu'on atteint une même valeur de la grandeur mesurée par variation croissante continue ou par variation décroissante continue de la grandeur. En cas d'indications différentes on parle d'erreur d'hystérésis, qu'on exprime aussi en pourcentage de l'étendue de mesure.

1.2.3.5. Finesse :

C'est la qualité qui caractérise l'aptitude d'un capteur à donner la valeur de la grandeur sans modifier celle-ci par sa présence (un capteur peut perturber son environnement et perçoit de ce fait une information sensiblement erronée).

1.2.3.6. Rapidité :

La rapidité concerne le régime dynamique. Elle peut être caractérisée de trois manières différentes :

- Par la bande passante à -3dB
- Par la fréquence de résonance du capteur
- Par le temps de réponse à un échelon

1.2.3.7. Linéarité :

Cette notion caractérise la proximité entre la caractéristique réelle d'un capteur et une droite fictive qui serait celle approchant le mieux la relation réelle entre le signal de sortie et grandeur mesurée sur l'ensemble de l'étendue de mesure. Cette notion a historiquement eu une certaine importance, mais en toute rigueur elle n'a aucun sens puisqu'aucun des phénomènes physiques utilisés dans les capteurs ne présente ce caractère de linéarité dès lors qu'on atteint une certaine précision.

1.2.4. Grandeurs d'influence :

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

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;

- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;
- Les champs magnétiques variables ou statiques ; les premiers créent des f.e.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;
- La tension d'alimentation [5].

1.2.5. Classification des capteurs :

La classification se fait par :

- la mesurande qu'ils traduisent (capteur de température, de pression, ...)
- de leur rôle dans un processus industriel (contrôle de produits finis, de sécurité, ...)
- du signal qu'ils fournissent (capteur analogique, capteur logique, capteurs digitaux)
- de leur principe de traduction du mesurande (capteur résistif, à effet Hall,...)
- de leur principe de fonctionnement : Les capteurs fonctionnent selon deux principes de base suivant l'origine du signal électrique de sortie. On distingue
 - ✓ **Capteur actif:** 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 propre au mesurande : énergie thermique, mécanique ou de rayonnement.
 - ✓ **Capteur passif :** Il s'agit d'impédance dont l'un des paramètres déterminants est sensible à la mesurande [6].

1.2.6. Limites d'utilisation d'un capteur et étendue de mesure :

Des modifications des propriétés et des caractéristiques du capteur peuvent apparaître si celui-ci est soumis à des grandeurs d'influence telle la température, des contraintes mécaniques ou électriques.

Il existe 4 domaines d'utilisation du capteur qui peuvent plus ou moins affecter les caractéristiques de ce capteur :

- **Le domaine nominal d'emploi:** correspond aux conditions normales d'utilisation du capteur
- **Le domaine de non-détérioration:** dans ce domaine les caractéristiques risquent d'être modifiées mais cette altération est réversible et le capteur pourra retrouver ses caractéristiques normales lorsqu'il retrouvera son domaine nominal d'emploi

- **Le domaine de non-destruction:** si le capteur est utilisé dans ce domaine, les altérations seront irréversibles et seul un ré-étalonnage permettra de re-mesurer dans le domaine nominal d'emploi
- **Le domaine de destruction:** le capteur ne sera plus utilisable et même un étalonnage ne pourra le modifier, la seule solution étant de racheter un capteur [4].

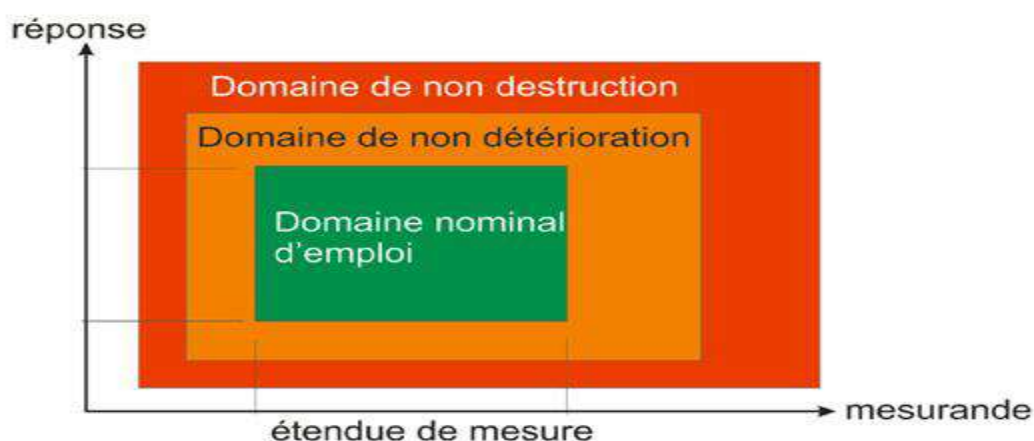


Figure 1-4 : domaine de destruction

1.3. Les capteurs chimiques et biochimiques :

1.3.1. Définition :

Un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié.

1.3.2. La couche sensible :

Le développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs chimiques a été un sujet de recherche dans plusieurs travaux menés jusqu'à présent. Le choix de la couche sensible est la base du fonctionnement de ces capteurs du fait qu'elle est choisie pour entrer en réaction spécifique avec l'analyte ; ce qui assure une bonne sensibilité et une bonne sélectivité. Pour cela plusieurs revêtements ont été développés dans lesquels le choix du matériau utilisé comme couche sensible se fait selon le type des molécules à détecter. Parmi les matériaux utilisés nous avons des oxydes métalliques, et des polymères.

1.3.3. Les transducteurs :

Le transducteur représente l'élément physique du capteur. Il sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre un analyte et la couche sensible du capteur pour la transformer en signal électrique. Suivant le type de la modification chimique, on choisira le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par la couche sensible. Différents systèmes de transduction, basés sur plusieurs principes, sont généralement utilisés afin de convertir la reconnaissance moléculaire en un signal électrique exploitable. Certains transducteurs peuvent être employés, pour la mesure d'enthalpie de réaction (thermistance), du changement de la masse (cristal piézoélectrique), l'épaisseur de couche (réflectométrie)...etc [7].

1.3.4. Les biocapteurs :

Le terme « biocapteurs » représente la fusion de deux des plus importantes technologies de ce siècle : l'électronique et les biotechnologies.

Leur association permet des dosages rapides, sensibles et spécifiques [8].

Les premiers biocapteurs, développés au début des années 1960, sont des électrodes enzymatique permettant le dosage du glucose dans une solution biologique.

Les biocapteurs ont connu un développement considérable en raison de leurs nombreuses applications potentielles, que ce soit dans les domaines médical, agro-alimentaire ou contrôle de l'environnement. Ils peuvent ainsi devenir des outils complémentaires et apporter des avantages, comme la mesure in situ et continue, par rapport aux techniques classiques d'analyses disponibles en laboratoire [9].

Un biocapteur est un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène biochimique en un signal mesurable .Il combine un composant biologique appelé «biorécepteur» et un «transducteur» représentant le mode de détection [10].

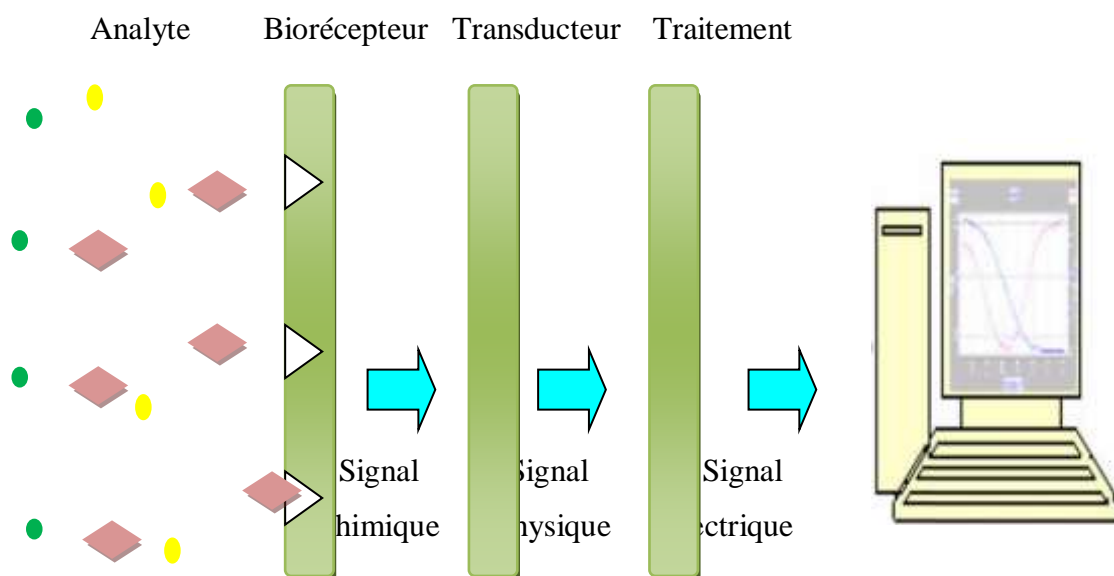


Figure 1-5: Principe de fonctionnement d'un biocapteur (capteur chimique) [11].

1.4. Les capteurs électrochimiques :

1.4.1. Rappel :

Plusieurs techniques de détection électrochimique existent, et leurs caractéristiques sont étudiées pour pouvoir en distinguer leurs atouts. La diminution du seuil de détection offre un intérêt dans la détection des plus faibles concentrations de molécules cibles. La médecine et l'environnement sont des domaines qui cherchent à repousser cette frontière et améliorer au mieux les performances des capteurs pour répondre à leurs différents besoins dans l'analyse des échantillons. La sensibilité des capteurs est un autre paramètre important dans les applications analytiques et correspond à une variation du signal significative correspondant à la modification de concentration d'une espèce détectée. La sélectivité trouve son importance dans la détection d'une espèce cible en présence d'un groupe d'espèces. Il est essentiel en matière de détection de s'assurer que le signal observé est uniquement dû à la présence de l'espèce visée. Un capteur électrochimique se doit d'être reproductible. Il doit offrir une même réponse en détection pour des mesures répétées. Ce paramètre est à mettre en lien avec l'exactitude, qui correspond à l'accord du signal observé et la concentration réelle de l'espèce en solution [12].

1.4.2. Classification des capteurs électrochimiques :

Les capteurs électrochimiques sont classés en trois catégories selon leur mode de

transduction : potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique.

1.4.2.1. Capteurs conductimétriques :

Dans ce cas, les capteurs sont classés comme des capteurs chimiques, bien qu'ils permettent plutôt de mesurer une grandeur physique : la conductivité électrique des solutions. Cette dernière est directement liée à la présence des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions dans la solution. La conductance d'un corps est donnée par l'équation :

$$G = g \cdot A/l$$

Où

- g (g en $S \cdot cm^{-1}$) : La constante caractéristique d'un produit connu, représente la conductance ou conductivité spécifique.

- A/l en (cm) : La constante géométrique de la cellule.

Le capteur est soumis à un signal électrique, généralement alternatif et de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations des électrodes. La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface A et la longueur l sont données. La mesure intègre tous les ions présents dans la solution, il n'y a donc pas de sélectivité [13].

1.4.2.2. Capteurs potentiométriques :

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure constituée de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec tous les couples red-ox contenus dans la solution et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser [14-15]. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst [16]. Parmi les capteurs potentiométrique, il existe les transistors à effet de champ (ISFET). Les capteurs de ce type ont la structure classique d'un transistor MOS à effet de champs sauf qu'ils sont utilisés en milieu liquide ou la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible, en contact avec le milieu à étudier.

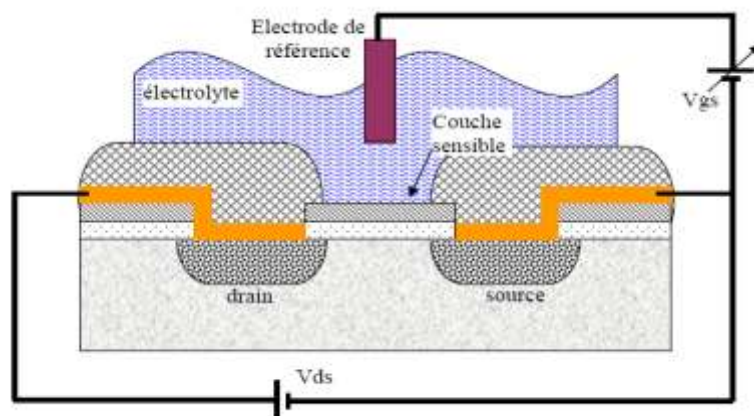


Figure 1-6: Capteur a transistor ISFET

La grille métallique est isolée de drain et de la source au moyen d'un oxyde de silicium (SiO_2) et commande le courant drain source (I_{ds}) électro-statiquement. En gardant les polarisations drain-source V_{DS} et grille-source V_{GS} constantes, la nature et la quantité de l'analyte adsorbé conduisent à une variation du courant drain-source I_{DS} facilement mesurable. Ce genre de capteur se sert d'une électrode de travail ou électrode à ion sélectif ou ISE (Ion Selective Electrode) sur laquelle est fixée une couche sensible. Les ISEs ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, $p\text{Cl}$, $p\text{NO}_3$, $p\text{NH}_4$, $p\text{F}$, $p\text{PO}_4$, silice,...) dans de large gamme de concentration. Néanmoins, elles sont fragiles, relativement chères, non intégrables d'un point de vue monolithique. Elles ont enfin besoin de maintenances régulières et ont une résistance de sortie très élevée [17-18].

1.4.2.3. Capteurs ampérométriques :

Le principe de ces capteurs repose sur la détermination de l'intensité du courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse d'une espèce électroactive entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, en fixant une surtension correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité. Par contre, les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle. De nombreux travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface d'électrode, la miniaturisation des capteurs et leurs intégrations dans des systèmes fluidiques [19-20].

1.4.3. Caractéristiques des capteurs potentiométriques à ions :

1.4.3.1. Rôle du type de conduction :

Théoriquement, la conductivité totale de l'électrolyte ne constitue pas un facteur limitant. Cependant, celle-ci doit être suffisamment élevée pour que l'impédance de la cellule reste négligeable devant l'impédance d'entrée des appareils de mesure disponibles. On considère que 1 MΩ est la limite supérieure de la résistance d'électrolyte. Cette résistance dépend de la nature et de la composition de l'électrolyte. Elle peut être diminuée par élévation de la température ou réduction de l'épaisseur de l'électrolyte (réalisation de films minces).

La membrane ionosensible d'une ISE peut posséder une conduction électronique non négligeable. Dans le cas d'un échange simple, la présence d'une éventuelle conduction électronique au sein de la membrane n'est donc pas un inconvénient majeur. Néanmoins, si le milieu à analyser comporte des couples redox, la tension de Galvani est le résultat de deux équilibres simultanés: l'échange ionique et la réaction d'oxydo-réduction (échange d'électron). C'est le cas d'Ag/Ag₂S-AgX. Le cas de membranes à conduction anionique et cationique conduit à un phénomène similaire. Pourtant, de tels cas de figure ne se rencontrent pas dans les ISEs, car on choisit des matériaux à conduction soit anionique, soit cationique. La conduction par deux anions ou deux cations donne lieu aux phénomènes d'interférence.

1.4.3.2. Phénomènes d'interférence :

Une membrane ionosensible est généralement en contact avec plusieurs espèces ioniques qui peuvent se mettre à l'équilibre avec elle, en parallèle à la réponse de l'ion à analyser. L'équilibre tend à s'établir, même si la membrane ne comporte pas l'espèce interférente. Il est important de déterminer le coefficient de sélectivité ($\text{pot } i/jK$, i est l'ion cible et j est l'interférent) qui est défini comme la capacité d'une ISE à distinguer un ion particulier [21]. Selon la relation Eisenmann Nikolskii [22,23], on a alors:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left((a_i) + \sum_j k_{i,j} (a_j)^{z_i/z_j} \right)$$

1.4.3.3. Temps de réponse :

Quand on fait passer l'ISE d'une solution à une autre, le potentiel EISE va, après un certain temps nécessaire, tendre vers sa valeur d'équilibre (steady-state value, E₂). Le temps de réponse pratique τ_{90} est défini comme le temps mis par l'ISE à passer de la valeur initiale E₁ à la valeur E₁+0.9 (E₂-E₁) [24]. Au cas où la valeur E₂ est difficile à déterminer, une autre

définition devient avantageuse. C'est le temps qui s'écoule entre le moment où l'on met l'ensemble de l'ISE et de la référence externe au contact avec la solution et le moment où la pente $fem/temps$ ($\Delta E/\Delta t$) commence à atteindre une valeur limite (choisie à partir des conditions expérimentales et/ou des besoins de précision). Il est affecté par: l'instrument; la diffusion des ions dans la couche hydrodynamique; la vitesse de réaction de transfert de charge à travers l'interface membrane/solution; et par les interférents... [25]. Le temps de réponse diminue généralement avec l'augmentation de la concentration de l'ion cible. Le facteur le plus prédominant est le processus de transport des espèces mobiles de la membrane [66, 27].

1.4.3.4. Coefficient de température, durée de vie :

La température affecte principalement le potentiel des jonctions électrochimiques ainsi que le coefficient d'activité de l'ion cible (et aussi des interférents, s'il y en a). C'est une caractéristique importante des ISEs. Une autre caractéristique est la durée de vie du capteur. Elle dépend beaucoup de la dissolution des composants de membrane et des changements de la structure de surface. Elle est de l'ordre d'un an pour les ISEs à membrane liquide ou pratiquement illimitée pour celles à l'état tout-solide.

1.5. Electrodes chimiquement modifiées :

Ces dernières années, dans le but d'améliorer les performances d'analyse des dispositifs de détection (capteurs et biocapteurs), de nombreux travaux de recherche ont porté essentiellement sur la modification des électrodes conventionnelles par l'addition d'espèces électroactives à leur surface. Cette démarche a permis de développer de nouvelles électrodes dites modifiées auxquelles correspondent une réactivité chimique variée et des comportements électrochimiques différents [28].

1.5.1. Définition:

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (molécule organique ou inorganique simple, assemblage moléculaire, catalyseur, film polymère, matériau hybride organique inorganique, etc.) a été délibérément fixée, en vue d'apporter de nouvelles propriétés chimiques, électriques, optiques, magnétiques, électrochimiques, ou afin d'améliorer ses propriétés existantes.

1.5.2. Intérêt des électrodes chimiquement modifiées:

Les électrodes chimiquement modifiées permettent le développement de procédures analytiques utilisant des réactifs immobilisés (molécules complexantes, matériau d'électrode anionique ou cationique...). Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimale de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Un autre avantage est la sélectivité des ECM. En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse. De plus, les ECM permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'étape de préconcentration. L'étape de préconcentration est aussi une étape de séparation, extrayant l'espèce cible du milieu. Cette étape est semblable à la préconcentration électrolytique employée lors de la technique de redissolution anodique ou cathodique sur électrode conventionnelle. Mais, dans le cas des ECM, elle présente l'avantage d'être réalisée à circuit ouvert [29].

1.5.3. Types d'électrodes chimiquement modifiées:

1.5.3.1. Electrodes chimiquement modifiées par adsorption:

Différentes approches ont été développées pour adsorber une espèce électroactive sur la surface d'une électrode. On peut distinguer les méthodes dites de physisorption qui mettent en jeu des énergies de liaison faibles entre la surface et l'espèce adsorbée (de l'ordre de quelques kJ/mol) et les méthodes de chimisorption, ou plutôt de chimigreffage, pour lesquelles les valeurs énergétiques sont nettement plus importantes (de l'ordre de la centaine de kJ/mol) [30].

1.5.3.2. Electrodes chimiquement modifiées par auto -assemblage ou greffage:

La modification d'une surface d'or par des monocouches auto-assemblées a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication, en 1983 (Nuzzo et Allara) [31], décrivant cette technique d'immobilisation. La formation de monocouches auto-assemblées est réalisée spontanément par simple trempage d'une électrode d'or dans une solution contenant un dérivé thiol ou disulfure. Comme la modification par adsorption, cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal par une fine monocouche.

1.5.3.3. Electrodes chimiquement modifiées par des films de polymère:

La modification d'électrodes classiques (métaux nobles à titre d'exemple : le platine, le palladium) par l'immobilisation irréversible d'espèces chimiques à leur surface permet de

réaliser des électrodes modifiées (EM).

Les espèces organiques utilisés pour la modification de l'électrode sont essentiellement des polymères qui sont soit préalablement formés ou sont formés in-situ par électropolymérisation d'un monomère par oxydation ou réduction.

La modification d'une électrode par un film de polymère peut être réalisée selon deux techniques principales à savoir : le dépôt d'un film de polymère préformé et l'électropolymérisation d'un monomère [32].

1.5.3.4. Electrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées:

Les électrodes à pâte de carbone sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [33]. Les EPC sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, et la pâte obtenue est insérée dans une seringue en plastique ou un tube de verre.

1.5.3.5. Electrodes modifiées par les zéolithes:

Les électrodes modifiées par les zéolithes ont fait l'objet de plusieurs travaux actuels dans le domaine des capteurs électrochimiques en raison des propriétés particulières et intéressantes que présentent les zéolithes [34-35]. Par conséquent, nous allons présenter dans le point suivant la structure de la zéolithe ainsi que leurs propriétés.

1.5.4. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques :

Dans toutes les cellules électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation à 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**. 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 [36].

1.5.4.1. Interface à l'équilibre et loi de Nernst :

Un système électrochimique ou couple oxydo-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 :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

Avec :

E : potentiel de l'électrode (volt).

E_{eq} : potentiel standard.

n : nombre de charge de l'espèce .

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

T : température (en kelvin « K »).

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

$a_{\text{red(ox)}}$: 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 électroactives en solution ($C^{\text{sol}}\text{Ox}$ et $C^{\text{sol}}\text{red}$) et non

plus les activités[36].

L'équation devient alors :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left(\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \right)$$

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

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

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$$

1.5.4.2. 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 électroactive est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la Figure (1-7) 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 de Ox et Red.

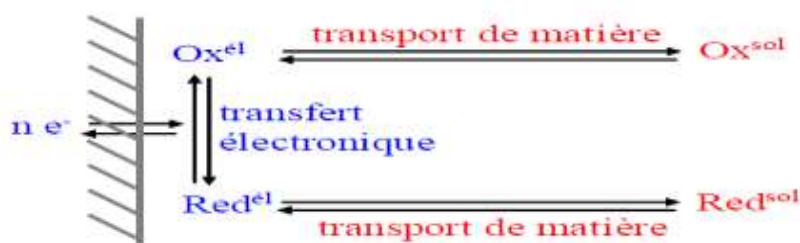


Figure 1-7 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

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.

1.5.4.3. 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:

$$Q = It = nFN$$

Où :

Q: 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:

$$I = nFA \frac{dN_s}{dt}$$

Où :

A c'est l'aire de l'électrode.

Ns 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 [36].

1.6. Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté les différents types de capteur et en particulier le capteur potentiométrique. Les paramètres intervenant sur la réponse de capteurs potentiométrique ont été décrits.

Dans le but d'améliorer les performances d'analyse des dispositifs de détection (capteurs et biocapteurs), de nombreux travaux de recherche ont porté essentiellement sur la modification des électrodes conventionnelles par l'addition d'espèces électroactives à leur surface, ce que nous avons présenté dans la deuxième partie.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente les principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques.

Chapitre 02

GENERALITE SUR L'ACIDE ASCORBIQUE ET LA POLYANILINE

2.1. Introduction :

L'acide ascorbique (la vitamine C) joue un rôle important dans de nombreux tissus et une carence de cette dernière entraîne «le scorbut» qui est accompagné par une inflammation, saignement des gencives, des blessures qui ne se cicatrisent pas, et une faiblesse généralisée. Le traitement consiste à administrer 1g de vitamine C par jour pendant 15 jours. L'appauvrissement en vitamine C (taux d'acide ascorbique sérique entre 2 et 5 mg / l) peut entraîner des complications à long terme telles que l'augmentation des risques cardiovasculaires et néoplasiques ou la cataracte. La nouvelle dose diététique recommandée de vitamine C est de 110 mg par jour pour un adulte.

Aujourd'hui sont rares les carences dans les pays développés mais peuvent encore se produire chez les personnes ayant une variété alimentaire limitée.

2.2. Généralité sur l'acide ascorbique :

2.2.1. Définition et structure :

La vitamine C, acide L-ascorbique, est un composé organique hydrosoluble, très répandue dans le monde vivant. Elle fut découverte pour la première fois au 18^{ème} siècle lors d'un voyage maritime. Les matelots étaient atteints d'une très grave maladie : le scorbut, caractérisée par l'apparition de douleur osseuse, d'hémorragie gingivale et une forte anémie. Un médecin de la marine anglaise, James Lind démontra l'efficacité de quelques gouttes de jus de citron ou d'orange dans le traitement préventif et curatif du scorbut. Cette maladie est en effet due à une carence prolongée en vitamine C. En 1928, « l'acide ascorbique » fut isolé du jus de citron, par le biochimiste hongrois, Albert Szent Györgyi qui reçut un prix Nobel pour sa découverte.

De formule chimique générale $C_6H_8O_6$, la vitamine C appartient aux groupes des sucres à 6 atomes et est un dérivé du D-Glucose. Elle est composée d'une fonction cétone, d'un cycle

lactone, d'une fonction ène-diol et de deux fonctions alcools : l'une primaire et l'autre secondaire. L'AA possède deux formes optiques : lévogyre et dextrogyre, mais seule la forme lévogyre, forme naturelle (acide L-ascorbique) est biologiquement active [37]. La vitamine C peut être extrait de la nature ou créé par voie de synthèse à partir du D-Glucose.

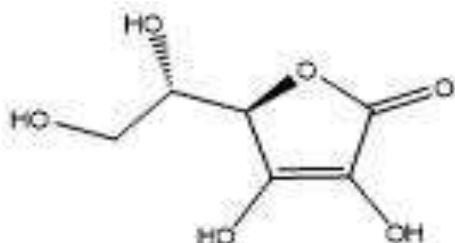


Figure 2-1: Structure de l'acide L-ascorbique

Le numéro d'enregistrement au CAS de l'acide L-ascorbique est 50-81-7.

Tableau 2-1 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide L-ascorbique

Aspect	Masse Moléculaire	Densité	Point d'ébullition	Solubilité dans l'eau	Constante de dissociation	Pouvoir rotatoire	Log (P)
Solide blanc	176,124 g/mol	1,65 g/cm ³ à 20°C	191°C	333,0 g/L à 20°C	pka ₁ =4,1 pka ₂ =11,8	[α _D]=+21° dans l'eau	-1,85

Son spectre d'absorption en Ultra-Violet est 245-365 nm [38].

Tableau 2-2 : Spectre d'absorption de l'acide L-ascorbique suivant le pH

Absorption maximale	Longueur d'onde
pH fortement acide	245 nm
pH neutre	365 nm
pH basique de 14	300 nm

D'autres noms de la vitamine C : 3-keto-L-gulfuranolactone ; 3-oxo-L-gulofuranolactone ; Acide ascorbique ; L(+)-ascorbic acid ; L-3-ketothreohexuronic acid lactone ; L-ascorbic acid ; L-lyxoascorbic acid ; L-treo-hex-enonic acid, gamma-lactone ; L-xyloascorbic acid ; Vitamine C ; Xyloascorbic acid, L- ; (5R)-5-[(1S)-1,2-Dihydroxyéthyl]-3,4-dihydroxy-2(5H)-furanone.

2.2.2. Distribution de vitamine C et son transport :

L'acide ascorbique est largement distribué dans tous les tissus du corps, avec des niveaux plus élevés remarquables dans les glandes surrénales et la rétine, et des niveaux faibles dans les reins et les muscles [39]. Dans le plasma, la vitamine C se trouve dans le plasma soit sous forme libre ou bien liée à l'albumine [40]. Chez l'homme, il n'existe ni synthèse ni stockage de la vitamine C dans l'organisme.

L'hypophyse et la corticosurrénale sont les organes les plus riches en acide ascorbique alors que le muscle et le foie ont les concentrations les plus faibles. De plus, la vitamine C est réabsorbée à plus de 90% au niveau tubulaire rénal après filtration glomérulaire.

2.2.3. Sources alimentaires :

La vitamine C est présente dans tous les végétaux, mais en quantités variables. Les principales sources de vitamine C sont les fruits (agrumes, fruits rouges) et les légumes [41].

Pour assurer la couverture des besoins quotidiens en vitamine C, il est recommandé de consommer environ 500 g de fruits et légumes par jour.

2.2.4. Métabolisme de la Vitamine C :

La vitamine C est hydrosoluble, il est bien absorbé dans l'appareil gastro-intestinal et absorbé par le petit intestin à l'intermédiaire d'un mécanisme de transport actif. Le transport cellulaire

de la vitamine C est possible par des transporteurs sodium-dépendant de la vitamine C. L'acide ascorbique est largement distribué dans tous les tissus du corps, avec des niveaux plus élevés remarquables dans les glandes surrénales et la rétine, et des niveaux faibles dans les reins et les muscles.

Dans le plasma, la vitamine C se trouve soit sous forme libre ou bien liée à l'albumine.

La concentration de l'acide ascorbique est basse (5-15 mg/l) dans le plasma et les globules rouges mais elle est très élevée dans les plaquettes et les globules blancs (80 fois supérieur).

L'hypophyse et la corticosurrénale sont les organes les plus riches en acide ascorbique alors que le muscle et le foie ont les concentrations les plus faibles. De plus, la vitamine C est réabsorbée à plus de 90% au niveau tubulaire rénal après filtration glomérulaire.

La vitamine C est métabolisée dans le foie et les reins, avec une série de réactions. Les formes non métabolisés de la vitamine C, comme l'oxalate sont en grande partie excrétés dans l'urine, l'élimination urinaire se fait sous forme native ou sous formes des métabolites [42].

2.2.5. Propriétés physico-chimiques :

L'acide L'ascorbique se présente sous forme de cristaux blancs, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans les solvants organiques. Il s'oxyde de façon réversible en acide déhydro-L-ascorbique. La forme réduite et la forme oxydée sont en équilibre avec une forme radicalaire, instable, le radical ascorbyle figure (2-2). L'agent oxydant habituel de l'acide ascorbique est l'oxygène dont l'activité est catalysée par des traces de métaux comme le cuivre et le fer. La vitamine C est un glucoside vital qui se trouve sous plusieurs formes : l'acide ascorbique (acide), l'ascorbate de calcium (alcalin), l'ascorbate de sodium (alcalin), le palmitate d'ascorbyle (liposoluble). [43].

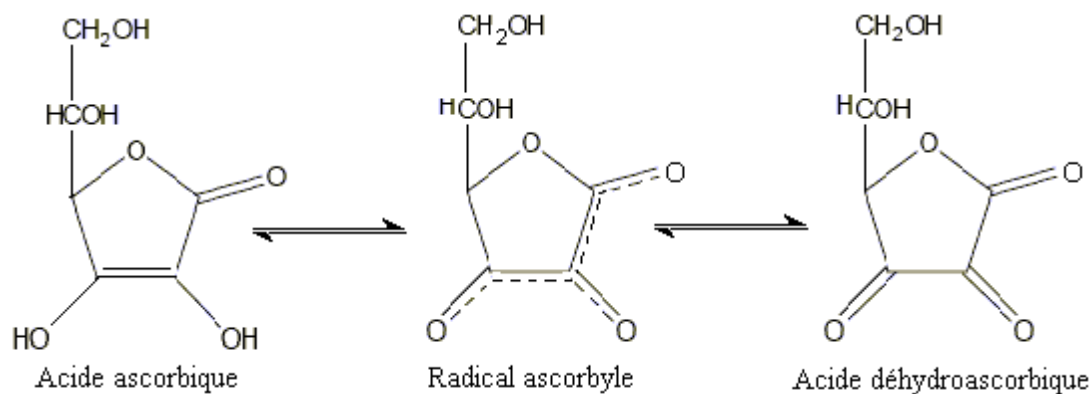


Figure 2-2: Forme réduite, forme radicalaire et forme oxydée de la vitamine C.

Les tableaux (2-3 et 2-4) regroupent les différentes propriétés physico-chimiques de l'acide ascorbique.

Tableau 2-3: Propriétés chimiques de l'acide ascorbique.

Caractéristiques	L'acide ascorbique
Formule brute	C₆H₈O₆
Pureté	99,0%
Masse moléculaire	176,12 g/mol
pH	2 – 3
pKa	4,70

Tableau 2-4: Propriétés physiques de l'acide ascorbique

Caractéristiques	L'acide ascorbique
T° de fusion	190° à 192°C
Masse volumique	1,65
Soluble dans l'eau	1g/3 ml (25°C)
Soluble dans l'alcool	1g/40 ml (25°C)

2.2.6. Détection électrochimique de l'acide ascorbique :

L'acide ascorbique (vitamine C) est une espèce hydrosoluble disponible dans de nombreux systèmes biologiques et produits alimentaires (légumes frais). Le développement de systèmes de détection fiables et sensibles de l'acide ascorbique est lié à deux contraintes. D'une part, ces dernières années, l'augmentation des directives agroalimentaires a entraîné la croissance et l'amélioration de procédures d'analyse des vitamines et additifs. D'autre part, des études cliniques ont démontré que la concentration de cet acide dans les fluides biologiques pouvait être utilisée pour évaluer le stress oxydant humain [44]. Certaines études cliniques ont montré

que l'acide ascorbique pouvait être utilisé en complément pour prévenir ou traiter les rhumes, les maladies mentales, l'infertilité, le cancer et le sida. Un grand nombre de techniques peut être utilisé pour quantifier l'acide ascorbique mais les méthodes électroanalytiques, et plus précisément la voltammétrie et l'ampérométrie, se développent et deviennent de plus en plus populaires [45].

2.2.7. Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique :

L'acide ascorbique est un diacide dont les pKa respectifs sont égaux à 4,25 et 11,7 à 25 °C [46]. Son oxydation a été étudiée sur différentes électrodes ; à goutte de mercure, vitreux et platine [47-48]. L'oxydation de l'acide ascorbique conduit à la formation de l'acide déhydroascorbique qui s'hydrate rapidement en donnant un composé bicyclique. La figure (2-3) illustre le mécanisme de cette réaction.

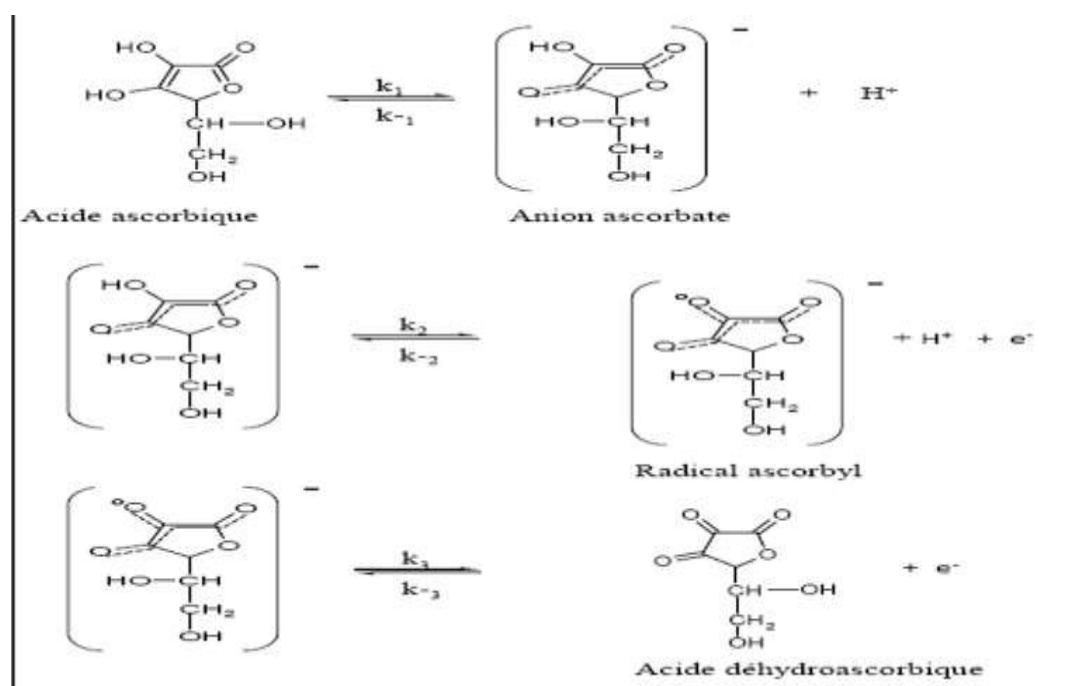


Figure 2-3: Mécanisme de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu neutre et acide sur une électrode de platine.

2.3. Généralité sur la polyaniline :

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques, de type benzène diamine et/ou quinone di-imine, pontés par un hétéroatome d'azote. [49]

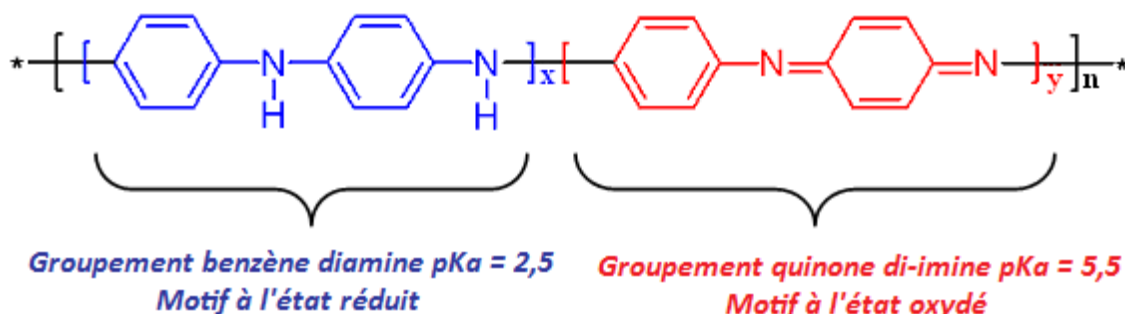


Figure 2-4 : Représentation chimique de la polyaniline

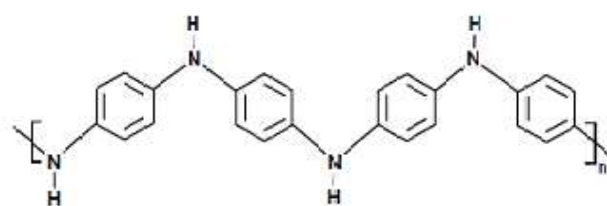
La polyaniline est un polymère intrinsèquement conducteur. Son enchaînement de doubles liaisons conjuguées lui confère des propriétés semi-conductrices lorsqu'elle est dans son état nondopé et des propriétés conductrices lorsqu'elle est dans son état dopé. Sous sa forme émeraude base (forme oxydée à 50%), la polyaniline est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1,4 eV [50]. Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée expérimentalement par spectroscopie UV-visible et qui est de l'ordre de 2,0 eV [51].

2.3.1. Historique :

La polyaniline est connue depuis plus d'un siècle et demi, elle a déjà été évoquée par Runge en 1834 [52]. Quelques années plus tard, Fritzsche entreprit les premières analyses de ces produits appelés « noirs d'aniline » interprétations données à l'époque étaient encore assez hésitantes. A cette époque la polyaniline n'était pas connue pour ses propriétés de conduction. C'est seulement dans les années 1970, avec la découverte du polyacétylène et de son dopage le rendant conducteur, que les études sur les polymères conducteurs et la polyaniline se sont accélérées.

2.3.2. Etats d'oxydation :

La polyaniline a la particularité d'exister sous différentes formes selon son état d'oxydation [53][54] :

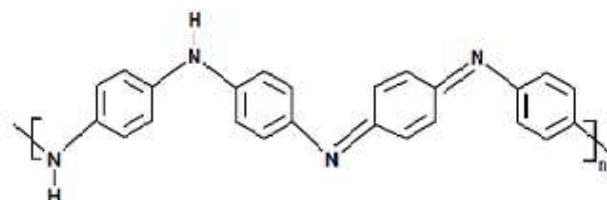
**Leuco Emeraldine Base**

$$x = 1 \text{ et } y = 0$$

Forme totalement réduite

Solide de couleur blanche

S'oxyde à l'air

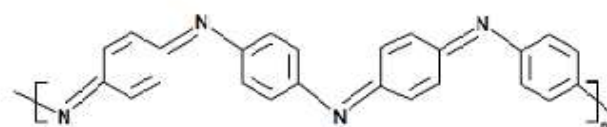
**Emeraldine base**

$$x = 0,5 \text{ et } y = 0,5$$

Forme oxydée à 50 %

Solide de couleur bleue

Stable dans les conditions ambiantes

**Pernigraniline Base**

$$x = 0 \text{ et } y = 1$$

Forme totalement oxydée

Solide de couleur rouge

S'hydrolyse en milieu acide

Figure 2-5: Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

L'éméraldine base est la forme de la polyaniline la plus couramment employée du fait de sa bonne stabilité dans les conditions ambiantes.

2.3.3. Techniques de synthèse :

La polyaniline est généralement préparée par oxydation directe de l'aniline au contact d'oxydants appropriés. Le plus souvent, la polyaniline est obtenue sous forme de poudre infusible et insoluble ce qui est très peu commode à utiliser.

La polyaniline peut également être préparée par oxydation électrochimique. Pour cette synthèse, des électrodes de différents matériaux plongent dans une solution conductrice contenant l'aniline. Cette méthode permet d'obtenir directement des films de polymère d'épaisseur contrôlée mais nécessite l'utilisation d'un matériel spécifique (potentiostat ...), de plus la quantité déposée est limitée par la surface des électrodes. Cette technique ne permet pas la réalisation de films à grande échelle, ce qui n'est pas avantageux pour une application industrielle.

Selon la technique de synthèse choisie et les réactifs employés, il sera possible d'obtenir la polyaniline sous sa forme conductrice (dopée) ou sous sa forme isolante (non-dopée).

2.3.4. Propriétés conductrices – Dopage :

Le dopage chimique de la polyaniline est un processus réversible [55]. C'est un cas particulier car il peut s'effectuer soit par une réaction d'oxydoréduction soit par une réaction acido-basique sur les atomes d'azote (protonation par un acide). La figure (2-6) présente les différentes réactions d'oxydo-réductions et acido-basiques théoriques entre les différents états de la polyaniline.

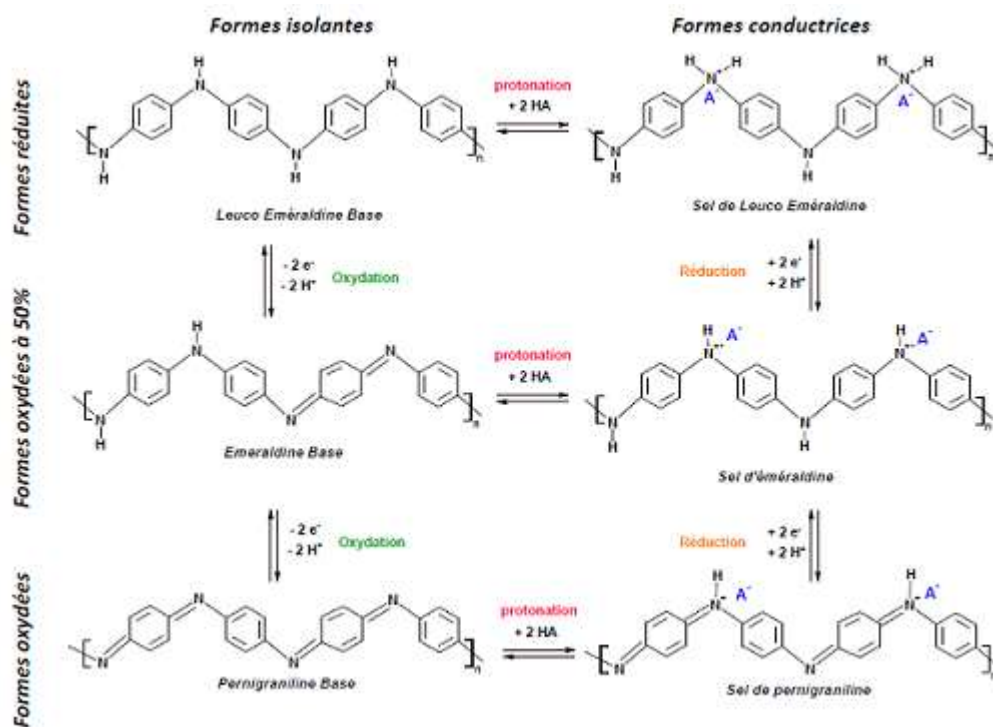


Figure 2-6 : Méthodes de conversion entre les différents états de la polyaniline

Le dopage de la polyaniline par des réactions d'oxydoréduction est un dopage de type p, ce dopage consiste à arracher des électrons au polymère pour le rendre plus conducteur, et à introduire des contre-ions afin de respecter l'électroneutralité.

Le dopage de la polyaniline par des réactions acido-basiques consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines par des acides. En effet, les pKa de 2,5 et 5,5 correspondants respectivement aux motifs benzène diamines et quinone diimines [56], favorisent la protonation des sites imines par des acides forts. Il n'y a ni modification du nombre d'électrons ni de l'état d'oxydation de la polyaniline. Nous obtenons ainsi le sel d'éméraldine par protonation de l'éméraldine base. Ce dopage protonique offre la possibilité de doper et

dédoper la polyaniline autant de fois que nous le souhaitons par un stimulus extérieur qui est le pH.

2.3.5. Capteurs chimiques à base de PANI :

Au cours des dernières années, beaucoup de recherches ont porté sur le développement de faible coût, imprimé plates-formes de capteurs électrochimiques pour la surveillance environnementale et le diagnostic clinique. Beaucoup d'efforts dans ce domaine ont été basé sur l'utilisation des propriétés redox des polymères conducteurs, en particulier la polyaniline (PANI). Dans la lutte contre le manque inhérent de l'aptitude au traitement manifestée par ces matériaux, plusieurs groupes ont examiné différentes approches de fabrication de masse qui se prête à obtenir des films minces de PANI appropriés pour détecter les applications. Plus précisément, les approches étudiées au fil des ans incluent la synthèse in situ chimique de PANI, l'utilisation de dérivés sulfonés de PANI et la synthèse de nano-aqueuse base dispersions de PANI [57].

Les Nano-dispersions ont montré beaucoup de promesse pour les applications de détection, étant donné qu'ils sont imprimables, ce qui facilite la structuration de polymère conducteur directement sur le substrat. Les films à jet d'encre imprimée de PANI peuvent être finement contrôlés en fonction de leur modèle en deux dimensions, l'épaisseur et la conductivité, soulignant le niveau de précision possible par impression jet d'encre. Utilisant ces nanomatériaux comme des encres imprimables, facile, et les possibilités économiques pour la réalisation des applications électroniques des polymères imprimés dans les zones de détection, mais aussi de nombreux autres domaines d'application tels que le stockage d'énergie, affiche, des diodes électroluminescentes organiques. Étant donné que l'impression jet d'encre est une technique de fabrication à grande échelle, il rend possible la production à grande échelle de dispositifs tels que des capteurs pour une gamme d'applications. Plusieurs succès ont émergé dans des travaux d'application de PANI dans les capteurs à faible coût, qui est l'objet de ce travail.

2.3.5.1. Principe d'un capteur à base de PANI :

Ces dispositifs sont basés sur le fait que lorsqu'une interaction moléculaire se crée entre la PANI et certaines molécules, la conformation de la chaîne de polymère est modifiée ce qui provoque un changement significatif des propriétés optiques ou électriques du matériau [58]. Il a par exemple été observé que la conductivité électronique augmente avec le taux d'humidité, la polyaniline peut donc être utilisée dans des indicateurs d'humidité. De même

l'adsorption de gaz fait varier la conductivité de la PANI qui peut alors être utilisée comme détecteur de gaz (NO_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 , éthanol, amines) [59, 58, 57]. Selon la nature de la PANI utilisée.

L'adsorption et la désorption des espèces volatiles provoquent un changement mesurable de la résistance des polymères conducteurs intrinsèques (PCI) tels que le Polypyrrole, le Polythiophène et la Polyaniline. Cette propriété a été utilisée pour développer des capteurs de gaz à base de polymères conducteurs intrinsèques qui présentent des nombreux avantages. En premier lieu ils sont facilement synthétisés par polymérisation chimique ou électrochimique du monomère, ils fonctionnent à température ambiante. Parmi tous les polymères conducteurs, la polyaniline a récemment acquis une importance particulière en raison de son mécanisme de conduction unique et sa stabilité environnementale. La PANI a été utilisée comme matériau de détection pour différents gaz comme le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le benzène, l'ammoniac, etc.... [57, 60].

Les polymères à base d'aniline et de ses analogues peuvent avoir soit une forme conductrice (dopage par des acides) soit une forme isolante (non dopée), ce mécanisme est **due** à la présence du groupe —NH— dans le squelette polymère dont la protonation et la déprotonation conduit à un changement de couleur et de conductivité électrique du polymère. Cet aspect de dopage/dédopage de la PANI et de ses analogues convient parfaitement pour des applications industrielles. Ces dernières années, une attention particulière a été portée sur l'utilisation de composites conducteurs à base de PANI comme matériau de fabrication des capteurs. Lorsque ces films composites sont soumis à des gaz donneurs d'électrons comme l'ammoniac, une augmentation de la valeur de la résistance électrique se produit alors qu'il y a une diminution de la résistance avec des gaz tels que l'acide chlorhydrique (HCl) [57].

2.4. Conclusion

L'acide ascorbique (la vitamine C) joue un rôle important dans de nombreux tissus et une carence de cette dernière entraîne des conséquences pathologiques et des complications à long terme. Pour cette raison nous avons fait une introduction sur l'intérêt de contrôler la quantité de ce composé.

Nous avons présenté ci-après généralités sur l'acide ascorbique, les propriétés physiques et chimiques, la détection électrochimique de l'acide ascorbique et son mécanisme d'oxydation.

La dernière partie de ce chapitre présente les propriétés physiques et chimiques de la

polyaniline et les méthodes de sa fabrication.

Enfin, nous avons expliqué Le dopage chimique de la polyaniline les capteurs chimiques à base de PANI

Chapitre 03

TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

3.1. Introduction :

Afin de pouvoir situer les travaux présentés dans ce manuscrit, un rappel des principales connaissances sur les techniques utilisées pour le développement de capteur étudié

La première partie a été consacrée à des rappels sur la voltampérométrie cyclique appliquée à l'analyse électrochimique, nous avons présenté également la technique d'analyse chimique de surface tel que la spectroscopie infrarouge afin de permettre l'obtention des informations souvent complémentaires nécessaires pour l'interprétation des résultats obtenus

La seconde partie nous avons décrit la synthèse par voie chimique de la polyaniline dopé avec le Nickel et nous avons ensuite utilisé cette électrode modifiée pour la détection de l'acide Ascorbique .Enfin les résultats expérimentales obtenus seront discutés

3.2. Parte 1 : Techniques expérimentales :

3.2.1. Techniques électrochimiques:

L'analyse électrochimique regroupe l'ensemble des méthodes d'analyses quantitatives. Celles-ci font appel aux propriétés électriques d'une solution lorsque celle-ci fait partie d'une cellule électrochimique. Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. Elles sont capables d'atteindre des limites de détection très basses et de fournir de nombreuses informations concernant le système étudié [61].

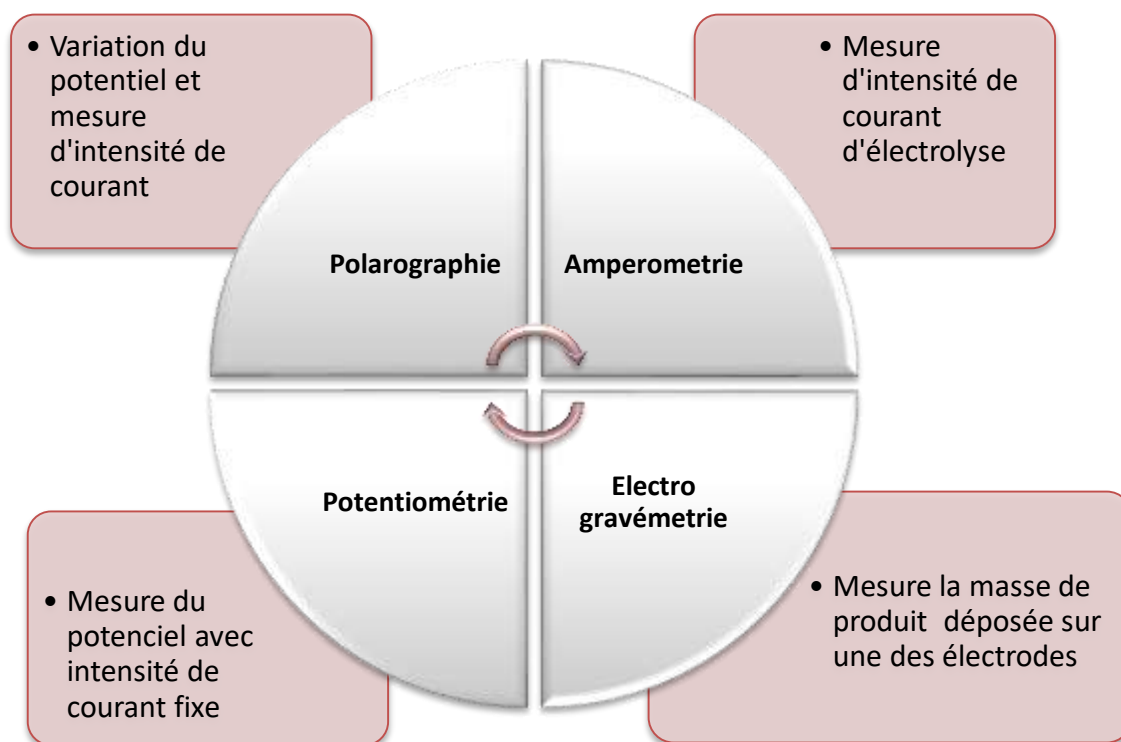


Figure 3-1 : techniques électrochimiques.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la voltammétrie cyclique, que nous allons la présenter dans ce qui suit.

3.2.1.1. Voltampérométrie cyclique (VC) :

a. Définition

La Voltampérométrie cyclique CV (Cyclic Voltammetry) est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [62].

La Voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe Voltampérométrie (Voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure (3-2) ci-dessous.

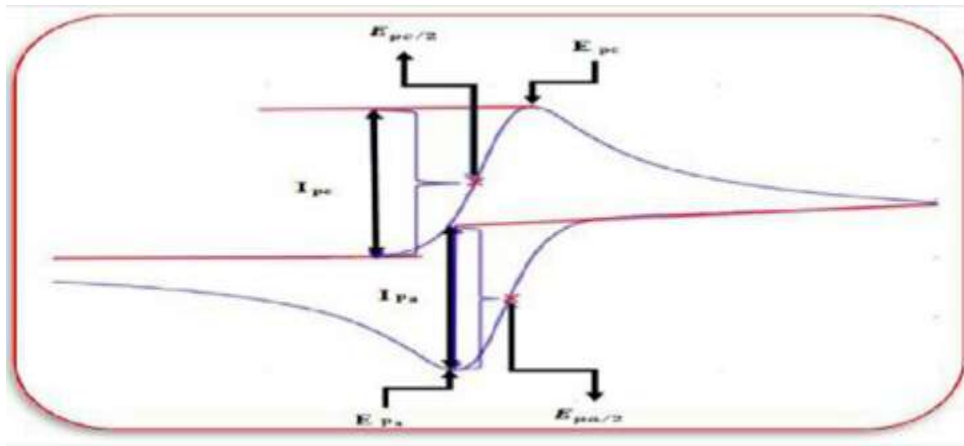


Figure 3-2: L'allure générale de la courbe Voltampérométrique.

Avec :

- I_{Pa} , I_{Pc} : courants des pics anodique et cathodique.
- E_{Pa} , E_{Pc} : potentiels des pics anodique et cathodique.
- $E_{Pa}/2$, $E_{Pc}/2$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.
- ΔE_P : différence de potentiel entre E_{Pa} et E_{Pc}

b. La technique de Voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire (Figure 3-3) et est caractérisée par la vitesse de balayage.

$$v = dE / dt$$

Plusieurs cycle consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme.

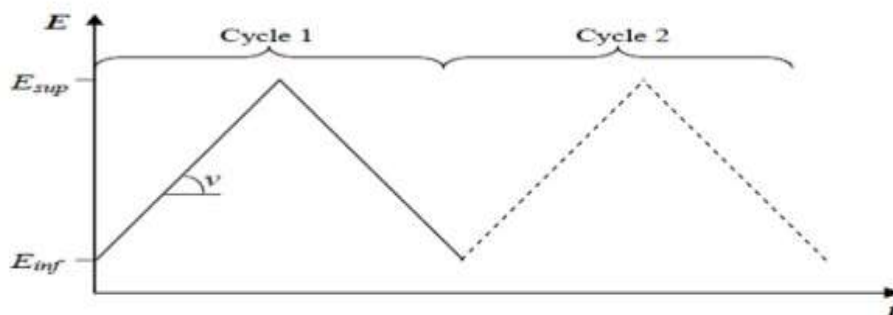


Figure 3-3: Programmation du potentiel au cours du temps en Voltampérométrie cyclique.

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, soit :

$$i = i_c + i_f = \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_f}{dt}$$

Avec i le courant total, i_c et i_f les courants capacitif et faradique, Q_c et Q_f les charges capacitive et faradique et t le temps.

Les courbes voltampérométriques peuvent aussi être utilisées pour mesurer des paramètres de cinétique : soit de cinétique électrochimique, soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique. De même, les conditions dans lesquelles doit s'effectuer une coulométrie ou un dosage coulométrique peuvent se déterminer à l'aide du tracé des voltampérogrammes [63]

c. Principe de la voltampérométrie :

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation [64].

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltammogrammes. (Figure 3-4)

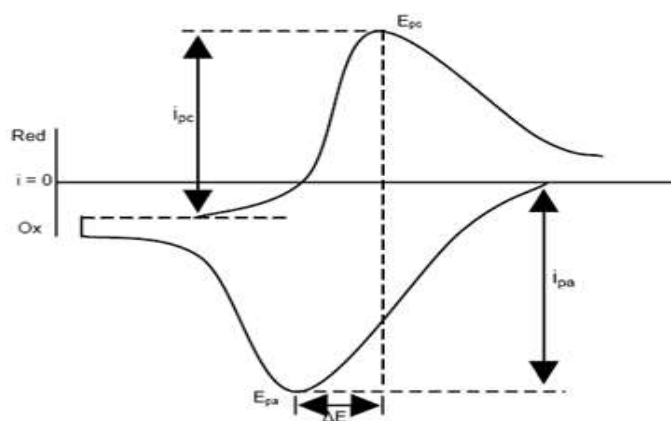


Figure 3-4 : Aspect général d'un voltampérogramme.

Les coordonnées (E_p , i_p) du pic de voltammétrie donnent des indications sur :

_ Le mécanisme de la réaction électrochimique

_ La concentration des espèces

La courbe enregistrée lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique présente l'allure d'un pic et non d'une vague.

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution.

En effet, arrivée à une valeur de potentiel EP, pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon $t_{1/2}$ car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode.

Afin d'analyser les caractéristiques expérimentales obtenues sur nos systèmes, nous rappellerons simplement les expressions donnant les courants en régime de diffusion pure dans les trois cas possibles que nous pouvons rencontrer suivant les conditions opératoires adoptées : systèmes rapide, lent et quasi-rapide.

d. Composants :

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont (Figure 3-5) :

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

- Les trois électrodes sont :

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

- Electrolyte support

- Un circuit électronique, appelée potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant [65].

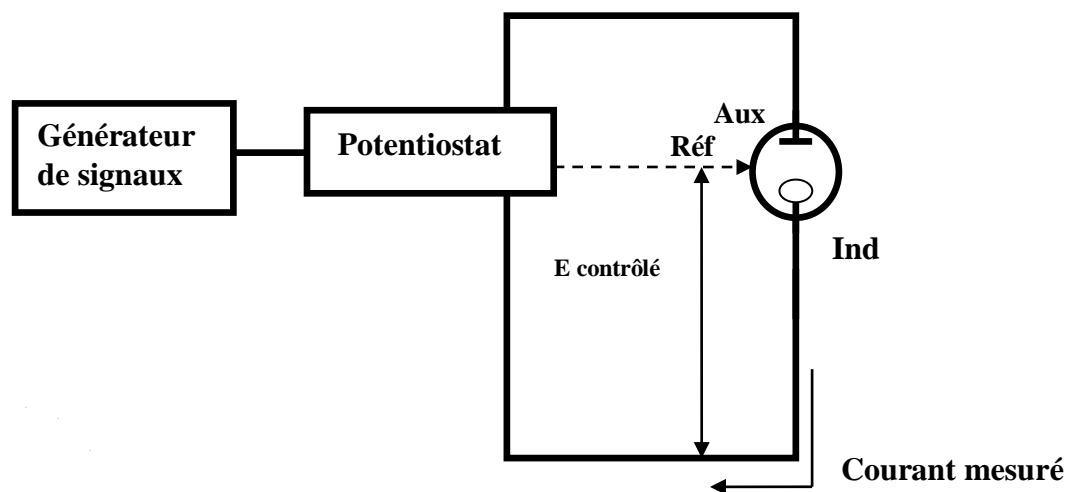


Figure 3-5: Dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

➤ **La cellule électrochimique :**

La mesure voltampérométrique est été effectuée dans une cellule électrochimique en verre pyrex à double paroi (Figure 3-6).Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices, trois d'entre eux permettent le passage des électrodes à savoir : l'électrode de travail, la contre électrode en platine et l'électrode de référence calomel saturée (ECS) [66]

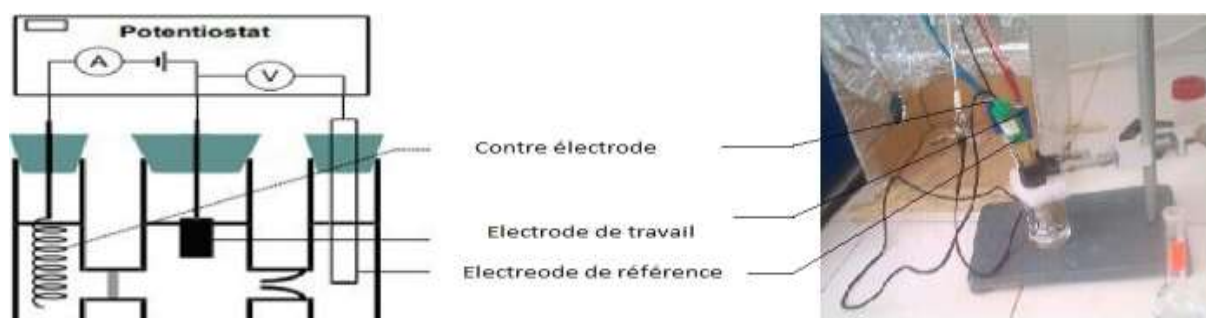


Figure 3-6: cellule électrochimique à trois électrodes.

➤ **L'électrode de travail :**

Est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous les systèmes voltammétriques. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltammétrie sont :

- électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendante (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode); électrode à film de Hg (MFE: Mercury Film Electrode) Figure (3-7).

-les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles ou de carbone vitreux.

La nature de l'électrode de travail sera choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation [67].



Figure 3-7 : l'électrode de travail

➤ **L'électrode de référence :**

Est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Les électrodes de référence les plus utilisées sont :

-l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{ECS}} = 0.241\text{V}$.

- l'électrode au chlorure d'argent saturée : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}} = -0.199\text{V}$. ($T = 25^\circ\text{C}$).



Figure 3-8: L'électrode de référence

➤ **L'électrode auxiliaire :**

Est usuellement en platine ou en carbone.



Figure 3-9: contre électrode

➤ ***Electrolyte support :***

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent aux réactions d'électrode [68]. Ses ions doivent être électro-inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas, dans les conditions expérimentales utilisées, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent. En présence d'un électrolyte support, on considère donc que le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution, s'effectue à proximité de la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique [69]. En théorie, l'électrolyte support seul ne donne aucun courant et ce quel que soit le potentiel appliqué, mais dans la réalité, un faible courant résiduel existe toujours.

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électroactif donc « indifférent » vis-à-vis des réactions aux électrodes. Son emploi permet de rendre la solution plus conductrice et de minimiser le courant de migration. Les ions de cette substance additionnelle interviennent principalement pour assurer le transport du courant électrique au sein de la solution électrolytique, dans nos expériences en utilisant le ferreux comme un couple Ox/Red préparé dans une solution tampon.

3.2.1.2. Avantages de la voltammétrie cyclique:

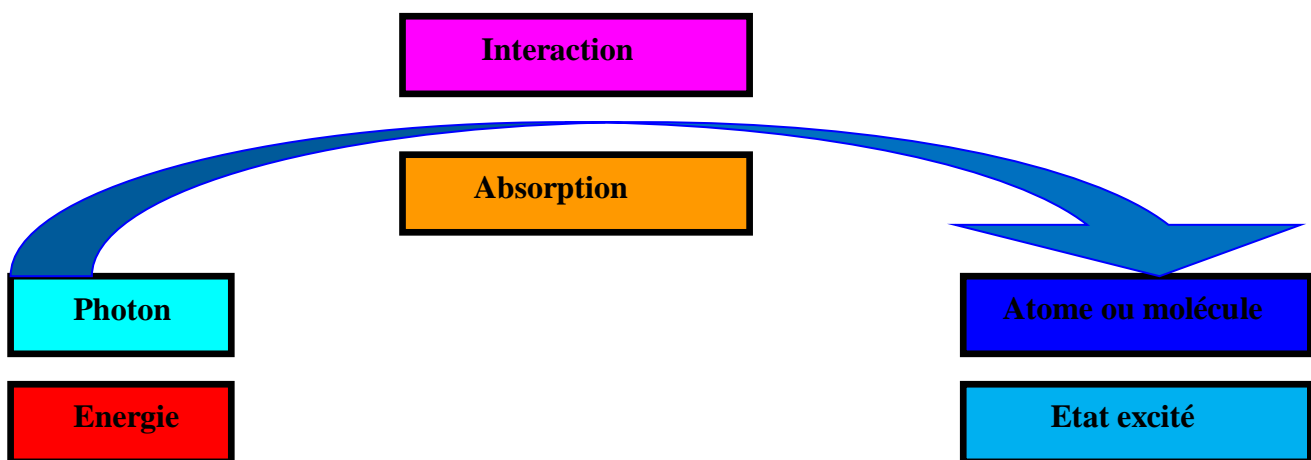
Parmi les principaux avantages de la voltammétrie cyclique on peut citer :

- La rapidité des mesures.

- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue de potentiel balayé.
- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [70].

3.2.2. Techniques spectroscopiques :

Se sont des techniques d'analyses (qualitative, quantitative et structurale), qui consistent à mesurer l'absorption d'une solution [71].



On fonction de spectre utilisé, et la nature de la substance à analyser on a plusieurs techniques :

- a- Spectroscopie UV-visible = spectrophotométrie .
- b- Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).
- c- Spectroscopie Infrarouge (IR).
- d- Spectroscopie de masse (SM).
- e- Résonance Magnétique nucléaire (RMN).

Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement à l'analyse spectroscopique (IR)

3.2.2.1. Spectroscopie infrarouge :

a. Définition :

La spectroscopie d'absorption infrarouge étudie les vibrations et les rotations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge. Cette technique d'identification s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

b. Principe de la spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

La spectroscopie infrarouge est basée donc sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le rayonnement infrarouge fournit des *quanta* d'énergie pouvant provoquer la transition des électrons entre les niveaux de rotation et de vibration des liaisons atomiques ($4\text{-}40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais ne peut pas provoquer des transitions entre les niveaux électroniques ($400\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Généralement le domaine infrarouge (moyen infrarouge) situé entre $2,5 - 25\ \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer seulement les modes de vibration actifs en infrarouge. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [72].

c. Le rayonnement infrarouge:

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations sont situées entre la région du spectre visible et des microondes.

Le domaine infrarouge s'étend de 12500 cm^{-1} et 10 cm^{-1} . Il est divisé en 3 catégories:

Le proche infrarouge : 12500-4000 cm^{-1} .

Le moyen infrarouge : 4000-400 cm^{-1} .

Le lointain infrarouge : 400-10 cm^{-1} [72]

d. Présentation du spectre IR :

En ordonnée, la transmittance en %, qui représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon.

En abscisse, le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en cm^{-1}

Il existe deux zones principales dans un spectre IR voir la figure suivante :

Une première zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à 1400 cm^{-1} où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule

Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1400 cm^{-1} appelée « empreinte digitale » que nous ne pourrons pas analyser à cause de sa complexité.

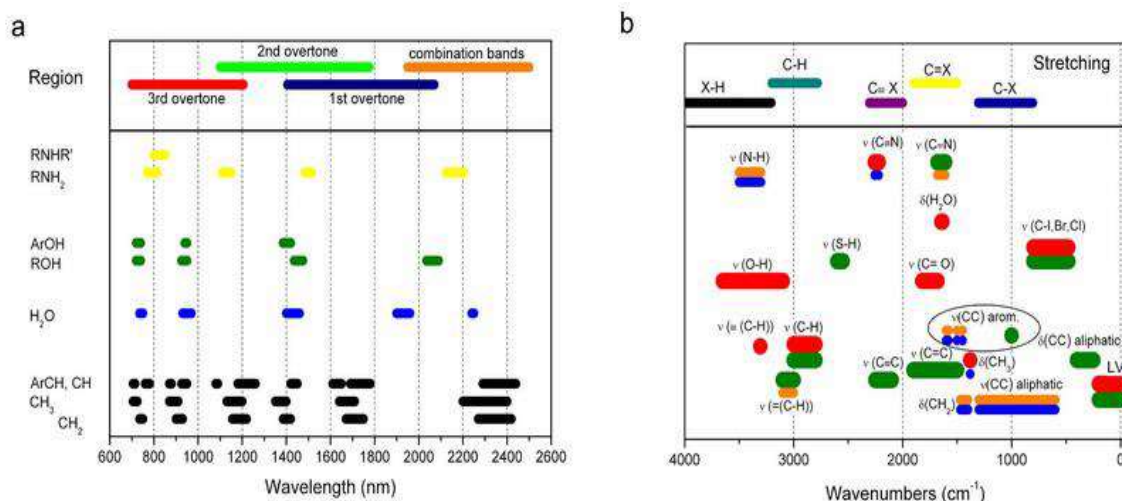


Figure 3-10 : Présentation du spectre IR

3.3. Partie 2 : Méthodes Expérimentales :

3.3.1. Dispositif Experimental :

3.3.1.1. Réactifs et Produits utilisés :

Les réactifs et les produits utilisés dans le cadre de ce travail sont listés dans le tableau (3-1) ci-dessous

Tableau 3-1: liste des réactifs et des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	densité	Pureté (%)
L'eau bidistillée	/	/	/	/
Aniline	C ₆ H ₇ N	93,13	1,02	99
Acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	176,12		
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,079	1,84	95
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08	0,79	/
L'éthanol	C ₂ H ₆ O	46,07	/	/
Chlorure de potassium	KCL	74,55	1,98	99,6
Peroxydisulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,18	/	/
Chlorure de nickel	NiCl ₂ ·6H ₂ O			99
Cetyltriméthylammonium bromide	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364,44	/	/
Eau oxygénée	H ₂ O ₂	34,01	1,46	100
Sodium phosphate dibasic dihydrate	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	177,9	/	/
Sodium dihydrogen phosphate dihydrate	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	156,01	/	/
ferricyanure	[Fe(CN) ₆] ⁻³	211,949	/	/
ferricyanure	[Fe(CN) ₆] ⁻⁴	211,9494	/	/

3.3.1.2. Matériel :

- Fioles jaugée
- Pipettes graduée
- burette
- Béchers de 100 ml
- balance analytique
- Bain de glace
- Pissette d'eau
- Papier filtre
- Papier de polissage
- Agitateur magnétique
- Agitateur a réservoir ultrason
- Cristallisoir

3.3.1.3. Dispositif électrochimique expérimental :

Les expériences électrochimiques basées sur le montage expérimental de la Figure (3.11) : Ce dernier est composé d'un potentiostat, d'un ordinateur pour le pilotage des appareils, l'acquisition et le traitement des données et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes :

*électrode de travail

*électrode de référence

*contre électrode

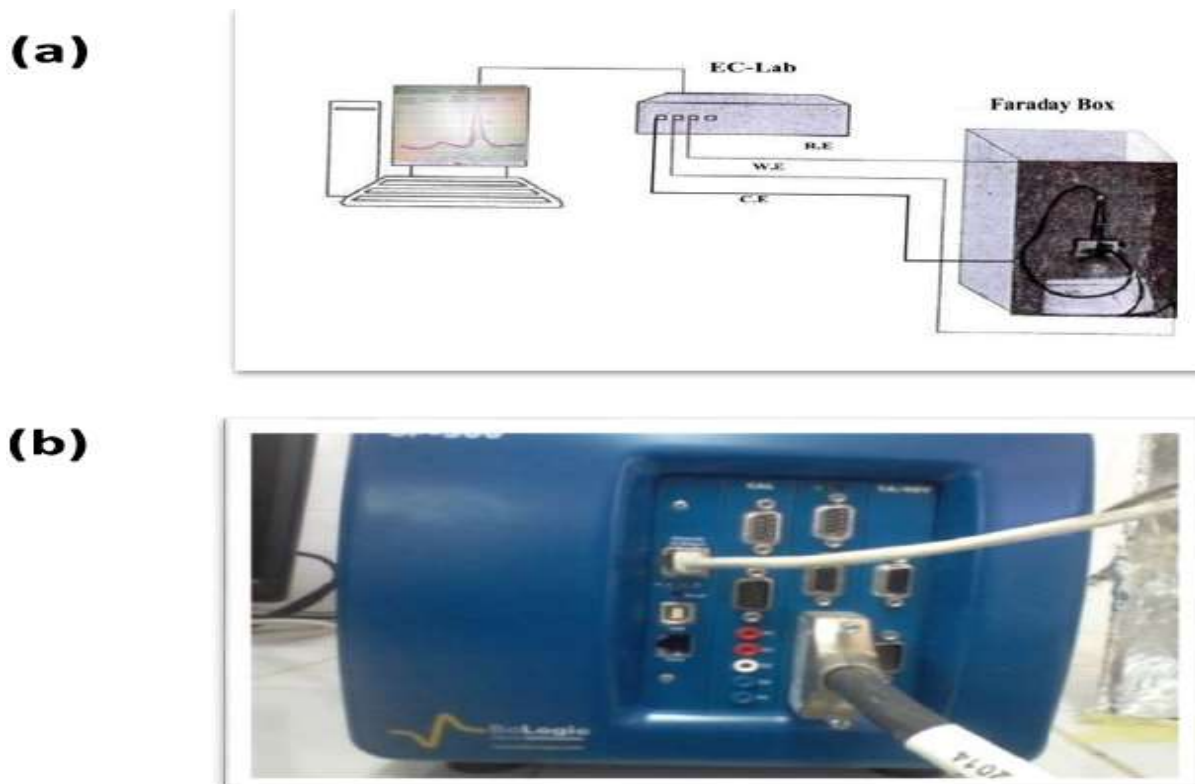


Figure 3-11: (a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil.

a. La cage faradique :

L'utilisation d'une cage faradique reste indispensable pour pouvoir éliminer les interférents électriques.

3.3.1.4. Propriétés électrochimiques d'électrode de travail :

a. Nettoyage de l'électrode de travail :

✓ **Méthode 1 :**

Il est nécessaire que l'électrode soit nettoyée avant toute analyse. Un traitement différent s'avère nécessaire pour ces électrodes à cause de leur épaisseur et de leurs différentes conceptions. En effet les électrodes de travail sont nettoyées en deux étapes. L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min. Ensuite, elle est séchée sous flux d'air. La deuxième étape de nettoyage est la plus importante où l'électrode de travail est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%), H₂SO₄, et de

1/3 d'eau oxygénée, H₂O₂. L'échantillon est laissé 1 minute dans la solution. Après ce

traitement, l'électrode est rincée à l'eau ultra pure et séchée sous un flux d'azote.

✓ **Méthode 2 :**

Dans ce nettoyage l'électrode de travail sont nettoyées en trois étapes :

- Nettoyage mécanique : elle est nettoyé l'électrode de travail avec papier de polissage.
- Nettoyage chimique : L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min.
- Nettoyage électrochimique : la procédure de nettoyage de la surface de l'électrode est électrochimique et consiste en un balayage du potentiel de l'électrode entre -0,8 et +0,8 V dans une solution de 0,1 M NaOH avec une vitesse de balayage de 20 mVs⁻¹. La Figure (3-12) présente les voltammogrammes cycliques enregistrés pour le nettoyage de l'électrode à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

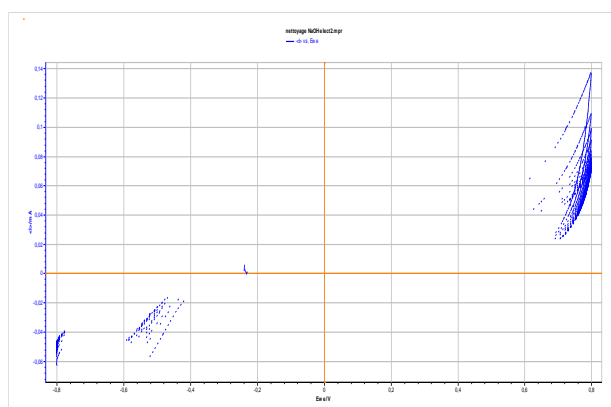


Figure 3-12 : Voltammogrammes cycliques de nettoyage de l'électrode de travail

3.3.2. Préparation de PANI-Ni/SPCE :

La synthèse de PANI/Ni a été réalisée par une méthode de polymérisation chimique. une solution de CTAB 2 mM (10 ml) a été préparée dans 0,1 M de H₂SO₄. Ensuite, 30 mM de la solution d'aniline a été ajoutée. La solution résultante a été agitée pendant 20 min. Le bécher a été transféré dans un bain de glace et la température a été maintenue en dessous de 0°C. Par la suite, 30 mL de solution de 25 Mm du NiCl₂·6H₂O a été ajouté goutte à goutte et agité pendant 30 min.

Ensuite, une solution pré-refroidie de 50 mM du peroxydisulfate d'ammonium a été ajoutée goutte à goutte sous agitation continué pendant 30 minutes supplémentaires. À cette étape, la solution prend une couleur vert clair.



Figure 3-13 : résultat final de la solution

Après 12h on obtient une solution colloïdale de couleur vert noir.



Figure 3-14 : résultat final de la solution après 24h.

Le précipité obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau et de l'acétone, respectivement.



Figure 3-15 : Filtration de la solution

Le composite PANI/Ni purifié a été séché à température ambiante



Figure 3-16 : précipité après lavage

Le composite PANI-Ni résultant est utilisé pour d'autres études électrochimiques.

Remarque : l'eau bidistillée a été utilisée pour toutes les expériences.

3.3.3. Résultats et discussion :

3.3.3.1. Caractérisation de polyaniline-Nickel :

a. Caractérisation par FTIR :

- **Caractérisation et comparaison entre la polyaniline et le complexe métallique PAN-NI :**

Le spectre infrarouge du complexe a été enregistré sur des pastilles contenant le

produit broyé à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du complexe sont présentées sur la figure (3-17) et son aussi rassemblé dans le tableau (3-2). Ce spectre représente des différentes bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique.

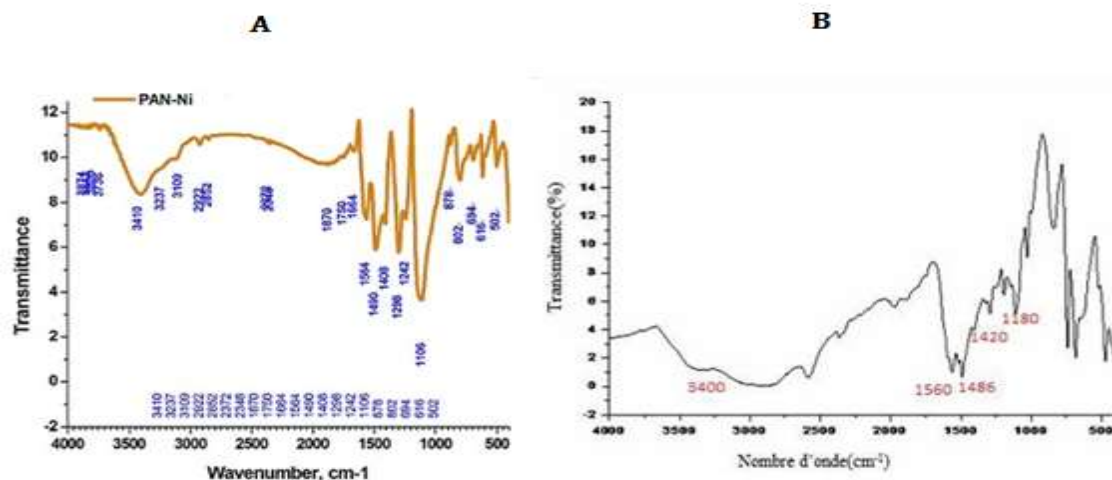


Figure 3-17 : Spectres comparatives de la polyaniline synthétisée (notre composite) et (B) la polyaniline fabriquée selon le protocole rapporté par MOUZALI Saida [73].

A partir des spectres ci-dessus nous avons pu attribuer les bandes d'absorption FTIR aux vibrations correspondant, caractéristiques d'une polyaniline dopée et non dopée par NI.

Les différentes bandes caractéristiques de chaque pic sont attribué aux groupements fonctionnels conformément à la table internationale de la spectroscopie IR et à ce qu'a été rapporté dans la littérature tableau (3-2).

Tableau 3-2: Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.

Bande FTIR (cm ⁻¹)	Attribution
3468	Vibration d'élongation moyenne de la liaison N-H amines secondaire Caractérisé par la présence de deux pics le 1 ^{er} entre (3300 et 3500 cm ⁻¹) et le 2 ^{eme} entre (3200 et 3400cm ⁻¹) [74].
2922	vibrations de valence fortes de la liaison C-H aromatique [75,76]. caractérisé par la présence de plusieurs bandes (2850 à 3000 cm ⁻¹) [77].
1636	mise en évidence de la présence de fonctions imine protonée par la bande située vers 1580 cm aussi [78]
1511 et 1536	vibrations de valence moyenne de la liaison C=C aromatique caractérisé par la présence de 2 bandes vers 1600 cm ⁻¹ (quinoid) et une bande vers 1500 cm ⁻¹ benzenoid [75].
1042	vibrations de valence moyenne de la liaison C-H des cycles aromatiques 1020 et 1170 cm ⁻¹ [74].
1037	vibrations de valence moyenne de la liaison C-N caractérisé par la présence d'une bande entre 1020 et 1220 cm ⁻¹ [74].
800	Absorption typique de l'enchaînement tête à queue entre les unités anilines (bande de vibration de déformation hors du plan des protons benzéniques pour un cycle comportant 2 H adjacents [78].
788	déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué [78].
470	Ni [77]

Les deux bandes d'absorption à environ 3350 et 3410 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison N-H des amines primaires du cycle aromatique. Les bandes entre 2922 et 3000 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du cycle aromatique. Les deux bandes à environ 1550 et 1600 cm⁻¹ sont dues à l'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique mais aussi, à ~1600 cm⁻¹, à la déformation de la liaison N-H de l'amine primaire du cycle aromatique. Puis, celle à ~1200 cm⁻¹ est attribuée à l'élongation de la liaison C-N d'une amine aromatique. Pour finir, les deux bandes à 700 et 750 cm⁻¹ sont caractéristiques de

la déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué. alors que le pic caractéristique de Nickel est observé aux alentours de 490 cm^{-1} confirmant ainsi la présence de particules de Nickel dans le composite obtenu [78]. Ces informations mettent en évidence la composition du la molécule formé.

3.3.3.2. Préparation des solutions :

a. Préparation de la solution Cyanure de fer

Pour préparer 100 ml de la solution cyanure de fer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$, deux solutions équimolaires ont été mélangées .

- ✓ Une solution A de ferricyanure de potassium $[\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{-3}$
- ✓ Une solution B de ferrocyanure de potassium $[\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{-4}$

Les solutions sont réalisées à partir des composés ci-après ;

Tableau 3-3 : Préparation de la solution Cyanure de fer

Les sels	Produits Utilisation	La Quantité	La Concentration
ferricyanure	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0.016g	0.5mM
ferricyanure	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.018g	0.5mM
Chlorure de potassium	KCL	0.75g	0.1M

b. Préparation de la solution tampon de PBS :

Pour préparer une solution tampon de phosphate a PH égale 7, deux solutions équimolaires (0.2M) ont été mélangées ; Le dihydrogénophosphate de sodium ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et une solution d'hydrogénophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).Les volumes de ces concentrations ont été indiqués sur le tableau suivant :

Tableau 3-4 : préparation d'une solution tampon de phosphate a PH égale 7.

PH à 25 °C	Solution A (ml)	Solution B (ml)
5.8	4.0	46.0
6.0	6.15	43.85
6.2	9.25	40.75
6.4	13.25	36.75
6.6	18.75	31.25
6.8	24.5	25.5
7.0	30.5	19.5
7.2	36	14
7.4	40.5	9.5
7.6	43.5	6.5
7.8	45.75	4.25
8.0	47.35	2.65

Tableau 3-5 : préparation d'une solution tampon de phosphate a PH égale 7

c. Préparation des échantillons :

La solution mère d'acide ascorbique a été préparée a une concentration de 10^{-1} mol/l (0,46g d'acide ascorbique dissous dans un volume de 25 ml de la solution tampon PH = 7,4

Les solutions filles ont été diluées dans la même solution électrolyte à partir de la solution mère de concentration (10^{-5})



Figure 3-18 : Les solutions filles ont été diluées dans la même solution électrolyte à partir de la solution mère de concentration (10^{-5}).

3.3.3.3. Modification de la surface de l'électrode de carbone vitreux :

a. Electrodeposition du composite PANI-Ni sur l'électrode de carbone vitreux :

La voltampérométrie cyclique a été utilisée au cours de ces expériences afin de déposer la PANI-Ni par voie électrochimique sur l'électrode de carbone vitreux et de contrôler des processus qui se produisent sur la surface de l'électrode modifiée. Elle permet d'obtenir des informations caractéristiques sur les mécanismes mis en jeu.

Pour effectuer cette opération, 0,5 mg de poudre de polyaniline-Ni a été dissous dans 10ml de solution H_2SO_4 (0.5M). Un bain à ultrasons est destiné pour la dissolution de produits

La plage de potentiel utilisée pour l'électro-greffage du PANI-Ni sur la surface de l'ECV est située entre -0,4 et 1 V /s.

Une vitesse de balayage de potentiel de 20 mV s^{-1} a été utilisée pour le processus d'oxydation et de réduction.

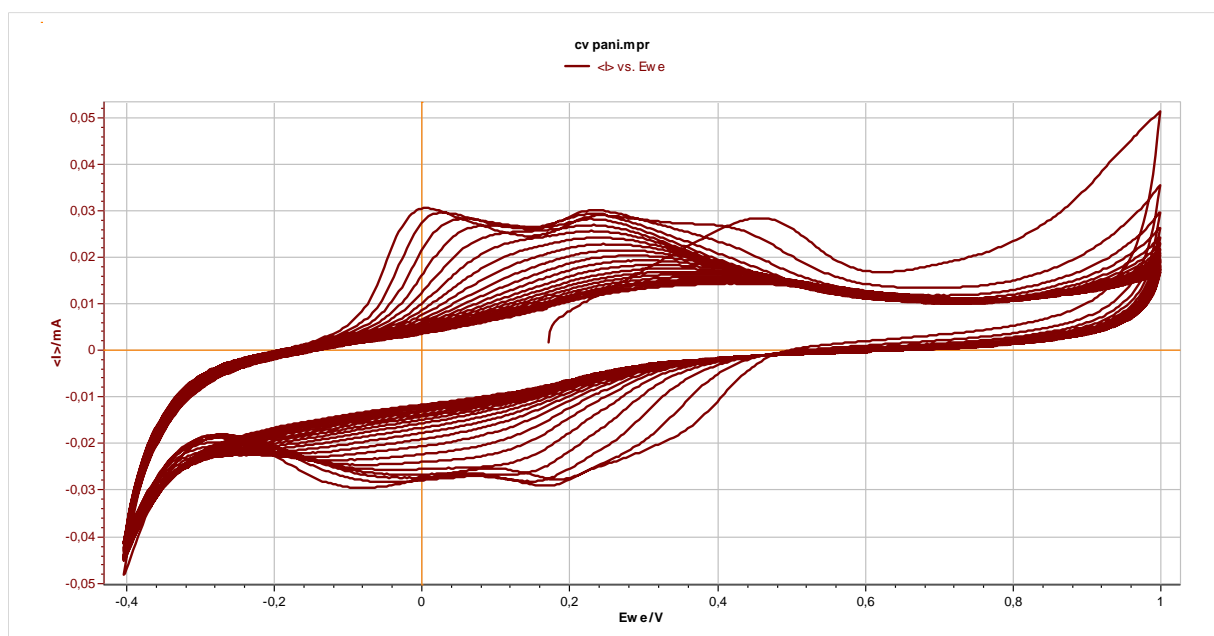


Figure 3-19 : Réponse de la VC enregistrées lors d'électrodeposition d'un film de PANI –Ni à ECV dans une solution de 0.5 M de H_2SO_4 avec une vitesse de balayage de 20mV/s

3.3.3.4. Caractérisation électrochimique sur la surface de l'électrode :

L'étude voltamétrique d'espèces électroactives soluble constitue un outil pratique pour surveiller les différentes étapes de préparation du capteur sur l'électrode de carbone vitreux (ECV). La figure 3-20 présente les voltammogrammes de l'ECV nue et de l'ECV modifiée avec le composite PANI-NI.

Les mesures ont été réalisées dans une solution de cyanure de fer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ (5mM) préparée dans solution tampon phosphaté salin de PH égale 7.4 . Le potentiel imposé varie entre -0.8 V à 0.8 V pour une vitesse de balayage égale à 50 mV /s. On peut voir que pour l'ECV nue, l'apparition d'un pic anodique et un pic cathodique corresponde aux réactions du couple redox (cyanure de fer). Lorsque la surface d'électrode a été fonctionnalisée avec PANI-NI, le transfert d'électrons a été modifié. En conséquence, une diminution évidente des pics anodiques et cathodiques a été observée, indiquant la formation de la couche active

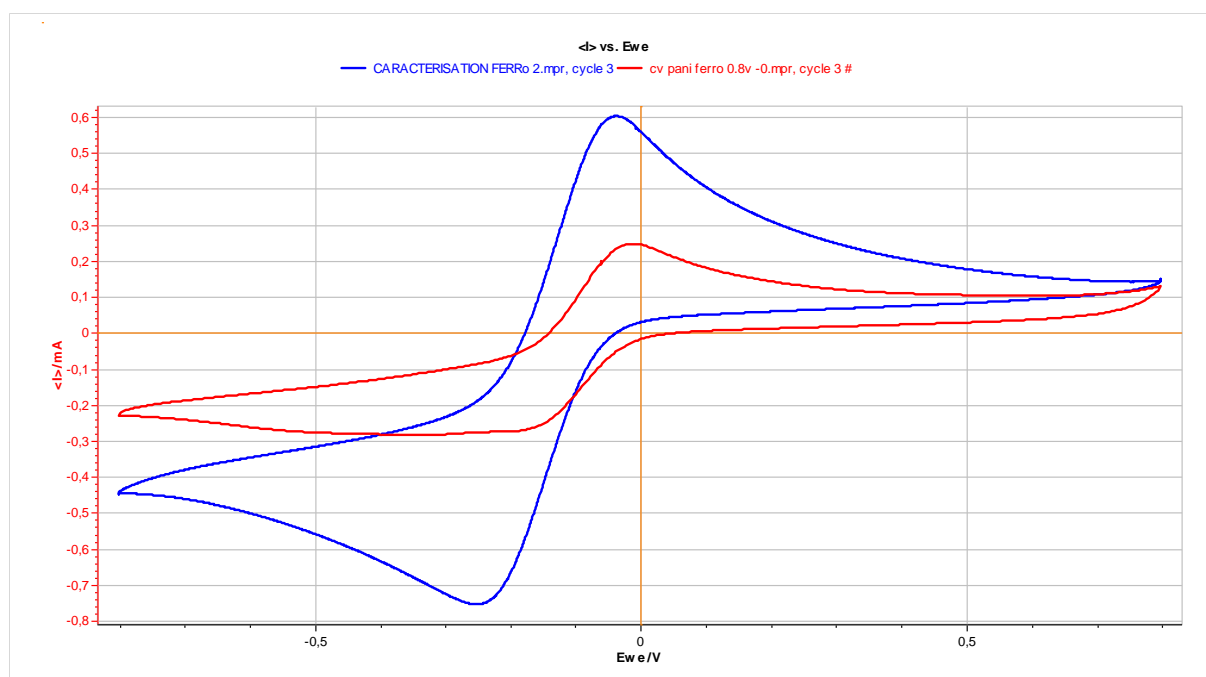


Figure 3-20 : Caractérisation de l'ECV nue et modifiée ECV /PANI-Ni par voltamétrie cyclique à 50mV/s.

3.3.3.5. Détection électrochimique de l'acide ascorbique :

L'effet de concentration a été évalué par injection successives de d'acide ascorbique à différentes concentration de l'analyte allant de 1, 5, 7 μM . Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur la figure (3-21). La plage de potentiel utilisée pour Détection

électrochimique de l'acide ascorbique est située entre -0,8 et 0,8 V. Une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV s^{-1} a été utilisée pour le processus d'oxydation et de réduction.

Les voltammogrammes cycliques laissent apparaître des pics réversibles d'oxydoréduction. On remarque une évolution de la position des pics de courant de réduction avec la concentration. Le pic cathodique est centré à environ -0,67 (V). Lorsque la concentration augmente l'intensité du courant de pic cathodique se déplace vers des valeurs moins électrochimiques du potentiel, ce qui montre un comportement chimique irréversible à la surface de la couche active.

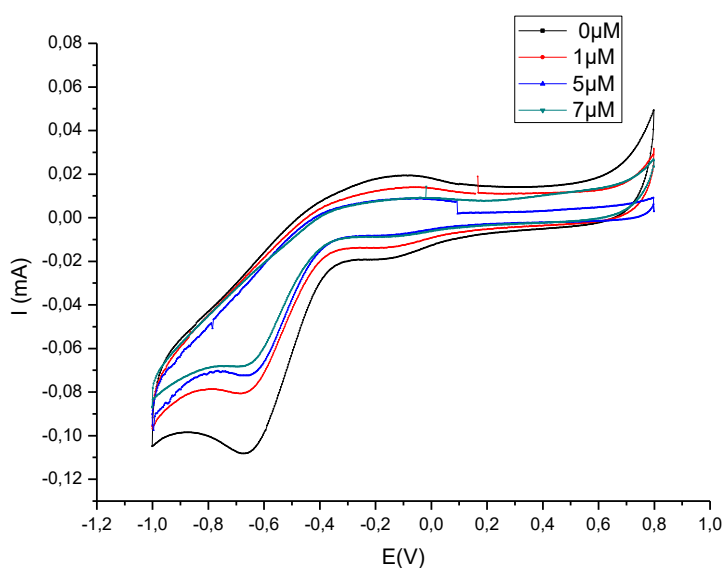


Figure 3-21 : CV obtenus à ECV / PANI-Ni dans une solution tampon phosphate (pH 7,0) contenant différentes concentrations d'AA (1, 5, 7 μM), une vitesse de balayage de 50 V /s .

Afin de trouver une relation linéaire entre le courant des pics cathodiques I (mA) en fonction du logarithme de la concentration en Acide ascorbique (AA). Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des pics cathodiques I (mA) en fonction du logarithme de la concentration en AA $-\text{Log AA}[\mu\text{M}]$

Le tracé représentatif de cette variation est présenté dans la Figure (3-22) :

$$Y = -0,005C - 0,066 \text{ et } R^2 = 0,744$$

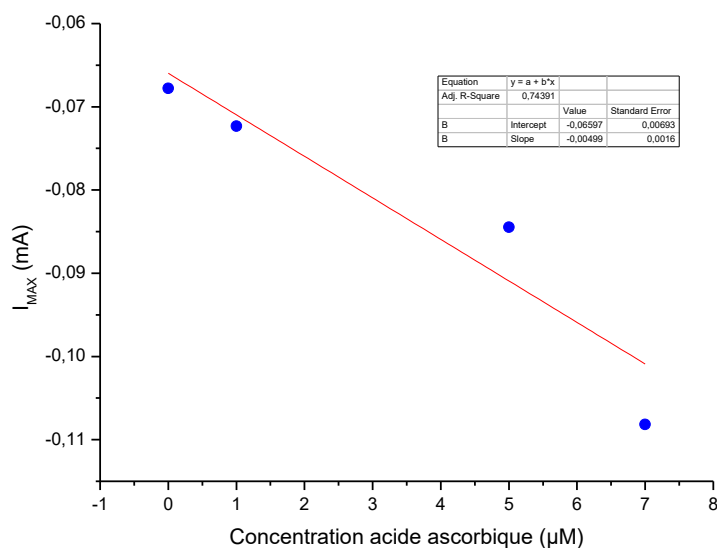


Figure 3-22 : Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics de réduction en fonction du logarithme de la concentration en AA.

3.4. Conclusion :

Ce chapitre a la description des techniques d'analyse stationnaire tel que la voltampérométrie cyclique qui est une méthode rapide et facile à utiliser.

Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, l'IR peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

le composite conducteur de polyaniline/Ni a été synthétisé avec succès par une simple procédure chimique. L'analyse FTIR confirme la structure chimique de PANI – Ni.

La détection de l'AA a été démontrée à l'aide du composé PANI – Ni.

Les études VC ont révélé que le composé a une capacité à réduction de l'AA à un potentiel très faible.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

L'intérêt porté aux capteurs électrochimiques ne cesse de croître, stimulé par leurs nombreuses applications. Grâce à leur rapidité, leur simplicité, leurs petites dimensions et leur faible coût par rapport aux techniques traditionnelles, les capteurs électrochimiques ont pris rapidement une place importante pour le développement industriel.

La détection de très faibles concentrations d'espèces chimiques et biologiques représente un enjeu de plus en plus important dans des domaines comme la sante et l'environnement. En effet, la détection de molécules biochimiques, a laide d'outils d'analyses rapides et très sensibles, permettra, dans les domaines médical et pharmaceutique, d'effectuer des diagnostics précoces et d'augmenter les chances de guérison des patients, ou encore dans des domaines comme l'environnement.

Dans le présent travail, nous avons préparé un composite PANI/Ni via une méthode chimique simple et développé un capteur sensible pour la détermination de l'AA. Le composite est préparé par voie chimique simple en utilisant des produits moins chers

Les informations obtenus par la spectroscopie infrarouge mettent en évidence la composition du la molécule formé.

La techniques de la voltampérometrie cyclique a été employée pour la détection de l'acide ascorbique . Cette technique offre une excellente sensibilité et permet la détection de l'AA.

Le travail principal présenté dans ce mémoire a été développée pour la détection de l'AA, notamment l'électrode modifiée a base de polyaniline /Nickel

Les études VC ont révélé que Ces composés ont une capacité à la réduction de l'AA à un potentiel très faible. *Le comportement cathodique de l'AA a été mesuré sur un pic de réduction irréversible à -0,67V.*

Références Bibliographiques

- [1] *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 10806 – 10814, doi: 10.20964/2016.12.98.
- [2] BOUGHRARA Bilal, étude et caractérisation d'un capteur de pression Piezoresistif, Mémoire de Master, Université de Msila, Juin 2012.
- [3] S. Poujouly IUT CACHAN / Module2-Capteurs : Capteurs – présentation.
- [4] G. ASCH et coll. (1998). LES CAPTEURS EN INSTRUMENTATION INDUSTRIELLE. (DUNOD, Collection EEA, Paris), 864 pages, 5ème édition. ISBN : 2100047582.
- [5] Georges Hasch, Les capteurs en instrumentation industrielle
- [6] Gwenaëlle Toulminet, Généralités sur la chaîne d'acquisition des données et sur les capteurs (Chapitre 1), 2002-2003
- [7] Mme. Boutamine Meriem, Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, 25/06/2014.
- [8] Silvia Fabiano, immobilisation d'enzymes dans des films de polymère conducteur : le pect, N° d'ordre :54-2002,p5.
- [9] Christophe vedrine ,exploitation de signaux biologiques pour la réalisation de capteur environnement N° d'ordre : 294CD,2003,p5.
- [10] Céline Chouteau ,Développement d'un biocapteur conductimétrique biosymatique à cellules algales ,N° d'ordre - :04-ISAL-0066,2004
- [11] Basma Khadro ,conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles ,N° d'ordre 284-2008.
- [12] M. JULIEN PEZARD, Synthèse d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système microfluidique, Thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon, 18/12/15.
- [13] J. Zhao, W. Zhu et F. He, Rapidly determining *E. coli* and *P. aeruginosa* by eight channels bulk acoustic wave impedance Physical biosensor, *Sensors and Actuators B*, 107, 2005, 271–2767.
- [14] A. L. Ghindilis, T. G. Morzunova, A. V. Barminet, I. N. Kurochkin, Potentiometric biosensors for cholinesterase inhibitor analysis based on mediatorless bioelectro catalysis, *Biosensors and Bioelectronics*, 11, 1996, 873–880.
- [15] B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, A. Antoniouet, B. Fahys, Urea potentiometric biosensor based on modified electrodes With urease immobilized on polyethylenimine films, *Biosensors and Bioelectronics*, 19, 2004, 1641–1647.
- [16] OMS (2010). WHO guidelines for indoor air quality: Selected pollutants. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 454 (disponible sur www.euro.who.int le 07/11/2011).
- [17] A. P. Soldatkin, J. Montoriol, W. Sant, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, Creatinine sensitive biosensor based on ISFETs and creatinine deiminase immobilised in BSA membrane, *Talanta*, 58, 2002, 351–357.
- [18] C.-L. Wu, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, S.-K. Hsiung, Study on SnO₂/Al/SiO₂/Si ISFET with a metal light shield, *Materials Chemistry and Physics*, 63, 2000, 153–156.

- [19] V. S. Tripathi, V. K. Babuet, H. Ju, Amperometric biosensor For hydrogen peroxide based on ferrocene-bovine serumalbumin and multiwall carbon nanotube modified ormosil composite, *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 2006, 1529–1535.
- [20] A. S. Mittelman, E. Z. Ron et J. Rishpon, Amperometric Quantification of Total Coliforms and Specific Detection of Escherichia coli, *Analytical Chemistry*, 74, 2002, 903–907.
- [21] Bowen W.R. and Cao X., *J. Membrane Sci.* 141 (1998) 267-273.
- [22] NAC, Fiche ICSD # 202657.
- [23] O'Brien R.W. and White L.R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 78 (1978) 1607-1626.
- [24] Prélot B., Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux, INPL, Nancy, France, Thesis (2001).
- [25] D1A, <http://www.ill.fr/YellowBook/D1A/>
- [26] Oss C.J.v., Forces interfaciales en milieux aqueux, Masson (1996).
- [27] Lee L.H., *Langmuir* 12 (1996) 1681.
- [28] C. Dahchar, développement d'électrodes modifier a base de films minces electroactifs. Application a la détection electrocatalitique, Thèse de doctorat, Université Annaba, 2017.
- [29] J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*, 1985.
- [30] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos et J. L. Brédas. *Nature*, 1999, P 121-128.
- [31] R. G. Nuzzo et D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1983, P 4481-3.
- [32] F. Charef, Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse, thèse de Magister, Université Farhet Abas, Sétif, 2011.
- [33] R. N. Adams, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576.
- [34] Habibeh-Sadat Hashemi, Alireza Nezamzadeh-Ejhieh, Maryam Karimi-Shamsabadi, A novel cysteine sensor based on modification of carbon paste electrode by Fe(II) exchanged zeolite X nanoparticles, *Materials Science and Engineering C* 58, 2016, P 286–293
- [35] Meareg Amare, Mulie Begashaw, Fe(III) doped zeolite-graphite composite modified glassy carbon electrode for selective voltammetric determination of resorcinol in water samples, *Microchemical Journal* 146, 2019, P 900-905.
- [36] Robai Selma/Kouchar Souad, Elaboration d'un capteur chimique à base de carbone pour la détection du Cadmium (Cd^{+2}), Mémoire de Master, UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA, 08/05/2015.
- [37] Martini et Seiller 2006.
- [38] Munnich et al. 1987
- [39] Das and Saha, 2010
- [40] Das et al., 2007
- [41] M. J. Amiot-Carlin, F. Caillavet, M. Causse, P. Combris, J. Dallongeville, M. Padilla, C. Renard ; Les fruits et légumes dans l'alimentation. Enjeux et détermination de la consommation. Expertise scientifique collective, INRA France, (2007).

- [42] Li and Zamble, 2009.
- [43] Davey et al., 2000; Horemans et al., 2000; Guillaud et al., 1998
- [44] Ambrosi et al., 2008 ; Chepda et al., 1999
- [45] Chen et Yu, 1999 ; Fei et al., 2004 ; Pisoschi et al., 2008).
- [46] G. R. Buettner, B. A. Jurkiewicz ; Chemistry and biochemistry of ascorbic acid. In Hand book of Antioxydants. M. Dekker. New York, (1996) 13-17.
- [47] S. Ono, M. Takagi, T. Wasa ; Polarographic investigations of vitamin C. I. The oxidation waves of L-ascorbic acid and the reduction wave of dehydro-L-ascorbic acid . Bull. Chem. Soc. Jpn, 31 (1958) 356-364.
- [48] P. Karabinas, D. Janakoudakis ; Kinetic parameters and mechanism of the electrochemical oxidation of L-ascorbic acid on platinum electrodes in acid solutions . J. Electroanal. Chem., 160 (1984) 159-167.
- [49] Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L., Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, Polymer Sciences 23 1998 277-324.
- [50] Vignolo P., Farchioni R., Grosso G., Tight-binding effective hamiltonians for the electronic states of polyaniline chains, Physica Status Solidi B 223 2001 853-866.
- [51] McCall R.P., Ginder J.M., Leng J.M., Ye H.J., Manohar S.K., Masters J.G., Asturias G.E., MacDiarmid A.G., Epstein A.P., Spectroscopy and defect states in polyaniline, Physical Review B 41 1990 5202-5213.
- [52] Geniès E.M., Lapkowski M., Tsintavis C., La polyaniline : préparation, propriétés et applications, New Journal of Chemistry, 12 1988 181-196.
- [53] Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F., Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, Analytica Chimica Acta 475 2003 1-15.
- [54] Stejskal J., Kratochvil P., Jenkins A.D., The formation of polyaniline and the nature of its structures, Polymer 37 1996 367-369
- [55] Lange U., Roznyatovskaya N.V., Mirsky V.M., Conducting polymers in chemical sensors and arrays, Analytica Chimica Acta 614 2008 1-26.
- [56] Martins S., Tétra- et poly(aniline) dopées par des acides N-alcanesulfoniques : structures et propriétés électroniques, thèse de doctorat, Université Joseph Fournier – Grenoble I 2007.
- [57] S. Martins. Tétra- et poly(Aniline) dopées Par des acides N-alcanesulfoniques: structures et propriétés électroniques [en ligne]. Thèse de Doctorat. Grenoble: Université Joseph Fourier- Grenoble I, 2007, Pp 23 Disponible sur : <<http://inac.cea.fr/Phocea/file.php?file=Seminaires/529/these-Sandrine.pdf>> consulté le (04/02/2014).
- [58] J-E. Torres. H. Hu. J.M. Saniger; Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films. Revista Mexicana de Fisica, 2005, Vol.51, N.5, Pp 482
- [59] N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. Characterization

- of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). Sociedad Química de México, 2009, Vol. 53, N. 4 , Pp 248. ISSN 1870-249X
- [60] B. Timmer. W. Olthuis. A. Van den berg. Sensors and Actuators, ammonia sensors and their applications_a review. Elsevier, 2005, Vol. B 107, Pp 671
- [61] A.Boudjallal,M.Abourich, Etude et conception d'un biocapteur basé sur la voltamétrie cyclique pour la détection enzymatique: application à la détection du glucose, Mémoire de master, Université Saad Dahleb Blida 1, 2019.
- [62] A. Tallec, Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes, Edit, Masson, Paris, 1985. page : 01.
- [63] Fethi BEDIQUI, Technique de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques K800-3,4.
- [64] K .GROSSER<< Cyclic voltammetry simulation and analysis of réactions mechanism VCH [1993].
- [65] S. AIT ALI YAHIA, Elaboration et caractérisation de nanotubes de TiO₂, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou 2012, page : 34-38,68.
- [66] O.Vittori. « Méthodes électrochimiques: Polarographie » ; Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation , Paris, France, (1995).
- [67] Diao,X.,Katsuhiko, S., “Determination of Iron Monosulfide and Iron Disulfide in Suspensions by an Electrochemical Method Using a Platinum-Silver Twin-Electrode”, Analytical Sciences, Vol.26 No.6 (2010) pp. 681-686.
- [68] Hassan, A. Z., Mohammad,R. G., Farnoush, F., Masoud, S.N. “Heptadentate Schiff-base based PVC membrane sensor for Fe(III) ion determination in water samples”, Materials Science and Engineering, Vol. 32 No. 3(2012)pp. 564-568
- [69] Raed, A. A. “Preparation and Spectroscopic Characterization of Iron (III) Complexes of a Functionalized Crown Ether”, journal of thi-qar science, Vol. 3 No .1 (2011) pp. 1991- 8690.
- [70] F.Charef, Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse ,thèse de Magister, Université Farhet Abas , Sétif, 2011.
- [71] Mr. Ghedadba Nabil, Méthodes spectroscopiques, Université Batna 2 Faculté des Sciences de la nature de la vie.
- [72] Dr : Azzouz, Méthodes d'Analyses Spectroscopiques, Spectroscopie infrarouge, Université des frères Mentouri Constantine 1, Faculté des sciences de la nature et de la vie.
- [73] MOUZALI Saida, Synthèse de polymère semi conducteur, sa caractérisation et amélioration de sa conductivité électrique par dopage, mémoire de magister, Université Ferhat Abbes-Setif Alger.
- [74] N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). Sociedad Química de México, 2009, Vol. 53, N. 4 , Pp 249. ISSN 1870-249X
- [75] J-E. Torres. H. Hu. J.M. Saniger; Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films. Revista Mexicana de fisica, 2005, Vol.51, N.5, Pp 485– 486

- [76] A.S. Selvanayagam. J. B. Gopalakrishnan. J.B.B. Rayappan. Preparation, characterization and chemical sensing properties of polyaniline thin films. Journal of Applied Sciences, 2012, Vol. 12, N°. 16, Pp 1711
- [77] T. Merian. Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac[en ligne]. Thèse Doctorat. France: université du Maine. 2009. Pp 68 *Disponible sur* : < <http://cyberdoc.univlemans.fr/theses/2009/2009LEMA1021.pdf>> *consulté le (03/06/2014)*.
- [78] S. Picart. F. Miomandre. V. Launay. A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline... . Bulletin de l'union de physiciens, 2001, Vol. 95, Pp 590.
- [79] Karoun fares, Etude du comportement de la Polyaniline exposée aux gaz polluants, mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif 1, 29/12/2014
-

ملخص:

يسبب نقص حمض الاسكوربيك الاسقربوط ، والذي يظهر عند البالغين على شكل التهاب اللثة المصحوب بنزيف في مواقع مختلفة. فضلاً عن كونه عامل خطر كبير للإصابة بأمراض أخرى.

يشارك حمض الاسكوربيك أيضاً في تفاعلات الأكسدة والاختزال الخلوية. لهذا السبب فإن الكشف عن هذا المركب ضروري.

توفر التقنيات الكهروكيميائية ميزة كونها سريعة وحساسة وسهلة التنفيذ

نظراً لخصائصه الفريدة بين البوليمرات الموصلة ، فقد جذب البوليانيلين انتباه العديد من الباحثين والتطبيقات الجديدة المحتملة.

تم تصنيع مركب بوليانيلين / النيكل الموصل بنجاح عن طريق إجراء كيميائي بسيط. يؤكد التحليل الطيفي بالأشعة فوق الحمراء FTIR التركيب الكيميائي لـ PANI - Ni.

تم إثبات الكشف عن حمض الاسكوربيك (AA) باستخدام قطب كهربائي معدّل PANI-Ni.

كشفت دراسات الفولتمترية الدوري (VC) أن المركب لديه إمكانات ارجاعية لـ (AA) في جهد منخفض.

تم قياس السلوك الكاثودي لـ AA على ذروة اختزال غير منعكسة عند $-0,67V$.

كلمات مفتاحية: الحساسات الكهروكيميائية ، البوليمرات ، التحفيز الكهربائي ، حمض الأسكوربيك.

Résumé :

La carence en acide ascorbique provoque le scorbut, qui se manifeste chez l'adulte par une gingivite accompagnée d'hémorragies à localisations diverses. . ainsi qu'un facteur de risque important pour autre maladies

L'acide ascorbique intervient également dans diverses réactions d'oxydoréduction cellulaire. Pour cette raison la détection de ce composé est indispensable .

Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapide, sensible et facile à mettre en œuvre

En raison de ses propriétés uniques entre les polymères conducteurs, la Polyaniline a attiré L'attention de beaucoup de chercheurs et de nouvelles applications potentielles .

le composite conducteur de polyaniline/ferre a été synthétisé avec succès par une simple procédure chimique. L'analyse FTIR confirme la structure chimique de PANI -Ni.

La détection de l'AA a été démontrée à l'aide d'une électrode modifiée a base de polyaniline PANI- Ni.

Les études VC ont révélé que le composé a une capacité à réduction de l'AA à un potentiel très faible. Le comportement cathodique de l'AA a été mesuré sur un pic de réduction irréversible à $-0,67V$.

Mots Clés : capteurs électrochimiques, Polymères conducteurs, électrocatalyse, acide ascorbique.

Abstract:

Ascorbic acid deficiency causes scurvy, which in adults manifests as gingivitis accompanied by bleeding at various locations. As well as an important risk factor for other diseases

Ascorbic acid is also involved in various cellular redox reactions. For this reason the detection of this compound is essential.

Electrochemical techniques offer the advantage of being fast, sensitive and easy to implement

Due to its unique properties among conductive polymers, Polyaniline has attracted the attention of many researchers and potential new applications.

the conductive polyaniline / Nickel composite has been successfully synthesized by a simple chemical procedure. FTIR analysis confirms the chemical structure of PANI -Ni.

Detection of AA was demonstrated using a modified PANI-Ni polyaniline electrode.

CV studies have revealed that the compound has a very low potential for AA reduction. The cathodic behavior of AA was measured on an irreversible reduction peak at -0.67V.

Key Words : electrochemical sensors ,Conducting polymers, electrocatalysis, Ascorbic Acid.