

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 :

ZEGHID SARA.

SEBAA HALA.

Thème

Etude de la sensibilité d'une électrode
modifiée a base de polyaniline /Fer pour
détecter l'acide urique

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

Mme. Redjil Souhila

Dr.Touati Amina

Dr.Djefel Khaled

Directrice du Mémoire.

Présidente.

Examineur

Remerciements

Remerciements à Dieu le tout puissant qui nous a aidé à réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

*Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directrice de mémoire **Mm.REDJIL SOUHILA**, ma présidente **Mm. TOUATI AMINA**, et mon examinateur **DJEFFAL KHALED** pour leur patientées, disponibilitées et surtout pour judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion*

*Je remercie également toute l'équipe pédagogique de l'université de **ABBES LAGHROUR** et tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.*

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux mes parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements avec toutes ma famille et mes amies .

Enfin je remercie tous les membres de l'équipe du département génie des procédés, et collègues de ma promotion, qui m'ont aidé à réaliser ce modeste travail.

Merci...

Dédicaces

Je remercie tout d'abord notre dieu qui m'a donné la force et la puissance pour terminer ce modeste travail

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

*A mon très cher père qui est la source de ma réussite
A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

A mon marié YACINE .L et Sa famille

A Mon Très Adorable Frère

A mes soeurs qui m'ont accordé toute l'attention et l'appréciation

A mon binôme et ma sœur, ma meilleure amie :

*HALA.S je ne peux trouver les mots et les sincères
Pour vous exprimer mon affection et mes pensées.*

A ma grand mère et ma tante Dr Ouanes Myada

A toutes ma grand famille

A mes amis

A Tous ceux que j'aime et je respecte.

A tous ceux que me sont chers.....

SARA...

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*A celle qui m'a transmis la vie, l'amour, le courage, à toi
chère*

Maman toutes

Mes joies, et ma reconnaissance.

*A mon très cher père qui m'a fourni au quotidien un
soutien et une confiance. que dieu vous protège et
vous garde pour nous.*

A mes très adorables frères

A mes très chères sœurs

A mon mari REMZI.B

A ma belle nièce RITAL DJENNA

A toute ma famille

*A mon binôme et ma sœur, ma meilleure amie :
SARA.Z je ne peux trouver les mots et les sincères
Pour vous exprimer mon affection et mes pensées.*

Mes enseignants et tous les étudiants de GP

Et ma promotion de 2020/2021

Tous ceux que j'aime dans le monde.

HALA...

LISTES DES ACRONYMES ET SYMBOLES

Acronymes

THF	tétrahydrofuranne
PVC	polyvinyle chlorure
DBP	dibutylphtalate .
PBS	phosphate buffer saline
IR	spectroscopie infrarouge
SUV	spectroscopie ultra_violé
VC	voltamétrie cylique

Symboles

A	Aire de l'électrode
C	Concentration de l'espèce en solution
C	Concentration de l'espèce en solution
C_{dl}	Capacité double couche
C_{ox}	Concentrations des espèces en solution
C_{red}	Concentrations des espèces réduites en solution
E₀	Potentiel standard
E_{eq}	Potentiel d'équilibre
F	Constante de Faraday
I	Intensité du courant
I_c	Courant capacitif
I	Courant faradique
R_s	Résistance d'électrolyte
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
R_{sol}	Résistance de solution
Z	Impédance
j	Nombre complexe
ω	Pulsation
Z_{img}	Impédance imaginaire
Z_{re}	Impédance réelle.
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
ECS	Électrode de référence au calomel

LISTE DES FIGURES

Nr de figure	Titre de figure	Nr de page
Figure I.1	Schéma de principe d'un capteur chimique.	08
Figure I.2	Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur.	11
Figure I.3	Différentes étapes d'une réaction électrochimique.	14
Figure I.4	Schéma de principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions.	17
Figure I.5	Principe de mesure potentiométrique (accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice).	18
Figure I.6	Détermination expérimentale de la limite de détection d'un capteur sensible à un cation monovalent.	20
Figure I.7	Cellule électrochimique.	23
Figure II.1	Structure chimique de la molécule d'acide urique [37]	24
Figure II.2	Molécule de l'acide urique et de l'ion urate [39]	25
Figure II.3	L'acide urique en équilibre avec l'urate [40].	26
Figure II.4	Les mouvements de l'acide urique dans l'organisme. [49]	28
Figure II.5	Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en Graphite pyrolytique. [58]	30
Figure II.6	structures d'aniline.	34
Figure II.7	Dopage protonique de la polyaniline.	39
Figure III.1	Balayage de potentiel , en fonction du temps , appliqué lors d'une voltamétrie cyclique et aspect du voltampèrogramme obtenu avec un couple redox Ox/Red réversible	43
Figure III.2	Voltampèrogramme cyclique d'un couple Redox	44
Figure III.3	Variation du courant en fonction du temps	45
Figure III.4	Dispositif expérimentale pour les mesures à potentiel contrôlé.	48
Figure III.5	Présentation du spectre IR	50
Figure III.6	(a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil.	52

LISTE DES FIGURES

Figure III. 7	Voltammogrammes cycliques de nettoyage de l'électrode de travail à 20 mV/s	54
Figure III.8	(A) Spectres comparatives de la polyaniline synthétisée (notre composite) et (B)la polyaniline fabriquée selon le protocole rapporté par Djelleb Elbahi[101]	57
Figure III.9	Dilution d'acide urique	61
Figure III.10	déposition manuellement des microgoutte directement sur la partie active de l'électrode (la méthode de drop coating)	61
FigureIII.11	Caractérisation de l'ECV nue et modifiée ECV /PANI-Fe par voltamétrie cyclique à 50mV/s.	62
Figure III.12	CV obtenus à, ECV / PANI-Fe dans une solution tampon phosphate (pH 7,0) contenant différentes concentrations d'Au (1, 5μM), une vitesse de balayage de 50 V /s	63
FigureIII.13	Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics de réduction en fonction du logarithme de la concentration en AU	64

LISTE DES TABLEAUX

Nr de tableau	Titre de tableau	Nr de page
I.1	effets utilisés pour réaliser la mesure.	05
I.2	L'effet utilisé sur la mesurande pour réaliser la grandeur de sortie.	06
II.1	Caractéristiques de l'AU	25
II.1	liste des réactifs et des produits utilisés dans la partie expérimentale.	51
III.2	Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe.	58
III.3	Préparation de la solution Ferreux	59
III.4	Indicateurs pour préparer la solution tompa	60

SOMMAIRE

Introduction Générale	01
I.1. Introduction	03
I.2. Intéret du control	04
I.3. Les capteurs	04
I.3.1 Défénition	04
I.3.2. Constitution d'un capteur	04
I.3.3. Grandeur d'influence	05
I.3.4. Classification des capteurs	05
I.3.5. Paramètres caractéristiques des capteurs	06
I.4. Capteur chimique et biochimique	08
I.4.1. Défénition	08
I.4.2. Les couches sensibles	08
I.4.3. Méthode de transduction	09
I.4.3.1. Transduteur optique	09
I.4.3.2. Transducteur mécaniques	09
I.4.3.3. Transdeucteurs électrochimiques	09
I.4.4. Les biocapteurs	10
I.4.4.1. Historique	10
I.4.4.2. Défénition et fontionnement générale du biocapteur	10
I.5.1.2. Objet de l'électrochimie	11
I.5. Capteurs électrochimiques	11
I.5.1. Rappel électrochimique	11
I.5.1.1. Définition	11
I.5.1.2. Principe du fonctionnement des systèmes électrochimiques	12
I.5.2. Classification des capteurs électrochimiques	16
I.5.2.1. Principe	16
I.5.2.2. Les capteursampérométriques	16
I.5.2.3. Les capteurs conductimétriques	17
I.5.3. Capteurs potentiométrique	18
I.5.3.1. Capteurs potentiométrique à base de membrane polymère	18
I.5.3.2. Capteurs potentiométrique à base de membrane solide cristallisée	19
I.5.3.3. Capteurs potentiométrique à base de membrane vitreuse	19

SOMMAIRE

I.5.4. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques	19
I.5.4.1. Sensibilité	20
I.5.4.2. Limites d'utilisation	21
I.5.4.3. Reproductibilité	21
I.5.4.4. Sélectivité	22
I.6. Cellule électrochimique	22
I.6.1. Electrode de travail	22
I.6.2. Contre électrode	22
I.6.3. Électrode de référence	22
I.6.4. La cagefaradique	23
I.6.5. Electrolyte support	23
I.7. L'agitation de la solution	23
II.1. Introduction	24
II.2. Définition	24
II.3. Propriétés physico-chimiques de l'acide urique	24
II.3.1. La structure	24
II.3.2. Propriétés chimiques	25
II.3.3. Propriétés physiques	25
II.3.4. le métabolisme de l'acide urique	26
II.3.4.1. Synthèse	26
II.3.4.2. Distribution	26
II.3.4.2.1. Distribution dans l'organisme	26
II.3.4.2.2. Les variations physiologiques	27
II.3.4.3. stockage	27
II.3.4.4. Elimination	27
II.3.4.4.1. Elimination de l'acide urique par voie rénale	27
II.3.4.4.2. Uricolyse	28
II.3.5. Oxydation électrocatalytique de l'acide urique	28
II.3.5.1. Détection électrochimique de l'acide urique	29
II.3.6. Mécanisme d'oxydation de l'acide urique	29
II.3.7. Physiopathologie de l'acide urique	30
II.3.7.1. L'hypo-uricémie	30

SOMMAIRE

II.3.7.1.1. Définition de l'hypo- uricémie	30
II.3.7.2. l'hyper uricémie	30
II.3.7.2.1. Définition	30
II.3.7.2.2. prévalence de l'hyper uricémie	30
II.3.7.3. Etiologie	31
II.4. La Polyaniline dans les capteurs Chimiques	31
II.4.1. Poly aniline	31
II.4.2. Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation ..	31
II.4.3. Capteurs chimiques à base de PANI	32
II.4.4. Principe d'un capteur à base de PANI	33
II.4.5. Formule chimique du monomère et Structure du polymère	34
II.4.5.1. Formule chimique du monomère	34
II.4.5.2. Structure du polymère	34
II.4.6. Polymérisation oxydative de l'aniline	34
II.4.6.1. Synthèse par voie chimique : Facteurs influents sur la réaction	35
II.4.6.2. Synthèse par voie électrochimique	35
II.4.7. Propriétés de la polyaniline	35
II.4.8. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline	35
II.4.9. Dopage de la Polyaniline	38
II.4.9.1. Application de polyaniline	40
II.5. Conclusion	40
III. Introduction	41
III.1. Voltamétrie cyclique	41
III.1.1. Définition	41
III.1.2. Description	42
III.1.3. technique de voltamétrie cyclique	42
III.1.4. principe du technique voltamétrie	45
III.1.5. Composants	47
III.1.6. Avantage de la voltampérométrie (voltamétrie) cyclique	48
III.2. Techniques spectroscopiques	49
III.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)	49

SOMMAIRE

III.2.1.1. Présentation du spectre IR	49
III.3. Réactifs et Produits utilisés	51
III.4. Matériel	52
III.5. Dispositif électrochimique expérimental	52
III.5.1. La cage faradique	53
III.5.2. Electrolyte support	53
III.6. Propriétés électrochimiques d'électrodes de travail	53
III.6.1. Nettoyage de l'électrode de travail	53
III.6.1.1. Méthode 1	53
III.6.1.2. Méthode 2	54
III.6.1.3. Nettoyage électrochimique	54
III.7. Préparation de PANI / Fe	54
III.8. Résultats et discussion	57
III.8.1. Caractérisation de Polyaniline-Fer	57
III.8.1.1. Caractérisation par FTIR	57
III.8.1.2. Préparation des solutions	59
III.8.2. Dépôt du composite PANI- Fe sur l'électrode de carbone vitreux	61
III.9. Caractérisation électrochimique sur la surface de l'électrode	62
III.10. Détection électrochimique de l'acide urique	63
III. Conclusion	64
Conclusion Générale	65

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction Générale

L'acide urique (AU) est l'un des principaux produits finaux du métabolisme des purines dans le corps humain. Généralement, la quantité moyenne d'AU présente dans l'urine d'un être humain en bonne santé se situe dans l'intervalle (1,4 à 4,4 mM) et celle dans le sang dans l'intervalle (120 à 450 μ M).

Des concentrations anormales d'AU dans les fluides biologiques (sang et urine) sont des symptômes de plusieurs maladies importantes telles que l'hyperuricémie, la goutte, l'hypertension,...etc. Un taux élevé d'AU dans le sang a conduit à une hyperuricémie et des maladies cardiovasculaires. Par conséquent, il est essentiel de développer des méthodes de détection simples et robustes pour l'analyse routine de l'AU chez les patients souffrant de troubles métabolisme des purines.

Bien que les méthodes analytiques traditionnelles puissent être utilisées pour détecter l'AU, 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. [1]

De plus, les électrodes traditionnelles ont une faible sélectivité et une faible reproductibilité. Par conséquent, ces dernières années les électrodes modifiées ont été développées afin d'éliminer les interférences avec AU. Les méthodes de détection sont soit la détection sélective de l'AU, soit l'identification simultanée d'AU et autres interférents.

Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il y a un grand besoin d'effectuer plusieurs analyses simultanées et rapides dans le même échantillon, par une méthode analytique performante avec une haute sensibilité et une haute sélectivité.

Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapide, sensible et facile à mettre en œuvre. Grâce à leur grande sensibilité, les capteurs électrochimiques sont souvent les plus utilisées pour toute analyse électrochimique et se sont largement développées durant ces deux dernières décades.

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.

Introduction Générale

Différentes techniques électroanalytiques ont été employées pour la détection de l'acide urique 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.

Ce travail a concerné la préparation et la caractérisation d'un Capteur potentiométrique à base de polyaniline pour la détection de l'acide urique.

La réponse de capteur a été analysée par la voltampérométrie cyclique.

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 routine de l'AU chez les patients, Aussi, nous présentons également l'origine de l'acide urique dans l'organisme humain et les conséquences physiopathologique due à cet élément, ainsi que généralité 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 urique en utilisant une électrode modifiée à base de composé de polyaniline et de fer.

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

CHAPITRE I
CAPTEURS
ELECTROCHIMIQUES

I.1. Introduction

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, de détecter des polluants dans l'eau ou de dans l'air.

Ces besoins croissants de capteurs ultrasensibles et rapides ont engendré une émergence de solution technologiques basées sur des principes de détection tr ès varies combinant des domaines de recherche pluridisciplinaires : association de la physique avec la chimie, avec la biologie, ou la biologie avec la chimie, etc. [01]

I.2. Intéret du control

L'acide urique est le produit final inerte du métabolisme des purines. Un excès de synthèse ou un défaut d'élimination urinaire conduit à l'hyperuricémie (augmentation de la teneur en acide urique sérique), qui est liée à l'apparition de plusieurs pathologies telles que le diabète, l'hypertension et la goutte [02]. , Il est responsable d'arthropathies (arthrite goutteuse) et de lithiase rénale par formation de cristaux dans les reins, appelés calculs rénaux. Dans le cas de la femme enceinte, un taux élevé d'acide urique, combiné à une hypertension artérielle et une perte anormale d'albumine dans les urines doivent entraîner une surveillance à cause des risque de toxémies. Pour cette raison la détection de ce composé est indispensable [03].

Une des méthodes prometteuse et simple à mettre en œuvre est la potentiométrie. Cette technique est basée sur la mesure d'une différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de travail. Elle permet à partir de la loi de Nernst de relier le signal de sortie du dispositif de mesure à l'activité de l'espèce à analyser.

Pour ce faire les performances des électrodes sélectives doivent satisfaire aux conditions d'analyse in situ et en continu.

Nous définissons ci-après la notion de capteur et en particulier celle de capteur potentiométrique.

I.3. Les capteurs

I.3.1. Définition

Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, exemple : une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité, la déviation d'une aiguille... On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur [04].

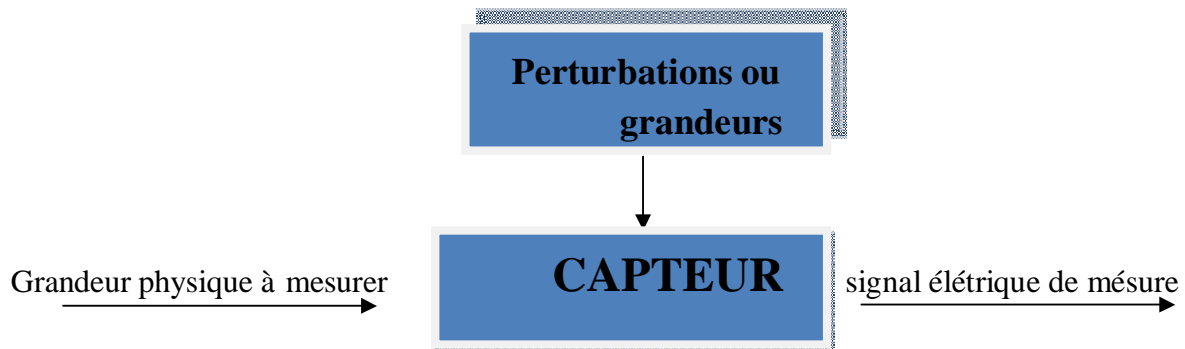


Figure I.1 : Définition d'un capteur.

Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation [04].

Généralement, on obtient une grandeur de sortie du type électrique. Elle peut être soit : Une charge, une tension, un courant et une impédance (R, L, C).

I.3.2. Constitution d'un capteur

Certains capteurs sont des capteurs dits « composites », c'est à dire composés de 2 parties ayant un rôle bien défini :

- Corps d'épreuve : C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer cette grandeur en une autre grandeur physique dite mesurable.
- Élément de transduction : C'est un élément lié au corps d'épreuve qui traduit ses réactions en une grandeur physique exploitable [05].

I.3.3. Grandeur 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.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;
- La tension d'alimentation [06].

I.3.4. Classification des capteurs

On classifie les capteurs en deux grandes familles : en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie. Cette classification influe sur le conditionneur qui lui est associé.

➤ **Capteurs passifs**

Le capteur se comporte en sortie comme un dipôle passif qui peut être résistif, capacitif ou inductif. [07]

Le tableau I.1 ci-dessous résume, en fonction de la mesurande, les effets utilisés pour réaliser la mesure

Tableau I.1: Les effets utilisés pour réaliser la mesure.

Mesurande	Effet utilisé	Matériaux
Température	Résistivité	Platine, nickel, cuivre, semi-conducteur, verre
Très basse température	Constant diélectrique	
Flux optique	Résistivité	Semi-conducteurs
Déformation	Résistivité	Alliages nickel Alliages ferromagnétiques
Position	Résistivité	Magnétorésistances : Bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité	Chlorure de Lithium

➤ **Capteurs actifs**

Dans ce cas, la sortie du capteur est équivalente à un générateur. C’est un dipôle actif qui peut être du type courant, tension ou charge. Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci- dessous [07]

Tableau I.2 : L’effet utilisé sur la mesurande pour réaliser la grandeur de sortie.

Mesurande	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectrique (thermocouple)	Tension
Flux optique	Photoémission Pyroélectricité	Courant Charge
Force, pression, Accélération	Piézoélectricité	Charge
Position	Effet Hall	Tension
Vitesse	Induction	Tension

I.3.5. Paramètres caractéristiques des capteurs

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur à mesurer et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant ses six principales caractéristiques : les 3 « S » : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité mais aussi la réversibilité, la reproductibilité, la limite de détection et le temps de réponse et de recouvrement. Ce sont ces performances que nous tentons de caractériser tout au long de notre étude [08].

- **Sensibilité** : Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse électrique du capteur par l'accroissement de la concentration du gaz. Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie [09].
- **Stabilité** : Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme [11 ; 12].
- **Réversibilité** : Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.
- **Reproductibilité** : Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.
- **Limite de détection** : C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, et qui sort significativement du bruit de fond.
- **La gamme dynamique** : Gamme de concentration entre la limite de détection et la valeur de concentration supérieure.
- **Le temps de réponse** : C'est le temps nécessaire pour que le signal de sortie soit stable pour une nouvelle valeur de concentration après la modification de la concentration initiale.
- **Linéarité** : Un capteur est dit linéaire s'il présente la même sensibilité sur toute l'étendue de sa plage d'emploi.
- **Fiabilité** : La fiabilité est définie comme la capacité d'un capteur fonctionnant correctement, c'est à-dire, à fournir des données avec une précision annoncée.
- **Autonomes** : c'est-à-dire sa durée maximale de fonctionnement continu sans intervention humaine et sa capacité d'auto entretien. Un capteur doit être rapide, il doit donner une réponse en temps réel, chaque essai doit être reproductible et facile à calibrer, il doit être robuste et résister aux changements de température, pH, force ionique. De plus son utilisation doit être simple, requérant un minimum de technicité.

I.4. Capteur chimique et biochimique

I.4.1. Définition

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche sensible chimiosélective ou biosélective « figure I.1 » chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte) et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques en un signal exploitable [01]. Enfin, le signal transmis est analysé et transformé en une information simple pour l'utilisateur (tension ou courant). Outre ces trois fonctions : Reconnaissance, Transduction et Analyse, nécessairement présentes dans tout capteur, une fonction d'amplification est utile pour accroître la sensibilité du capteur [13].

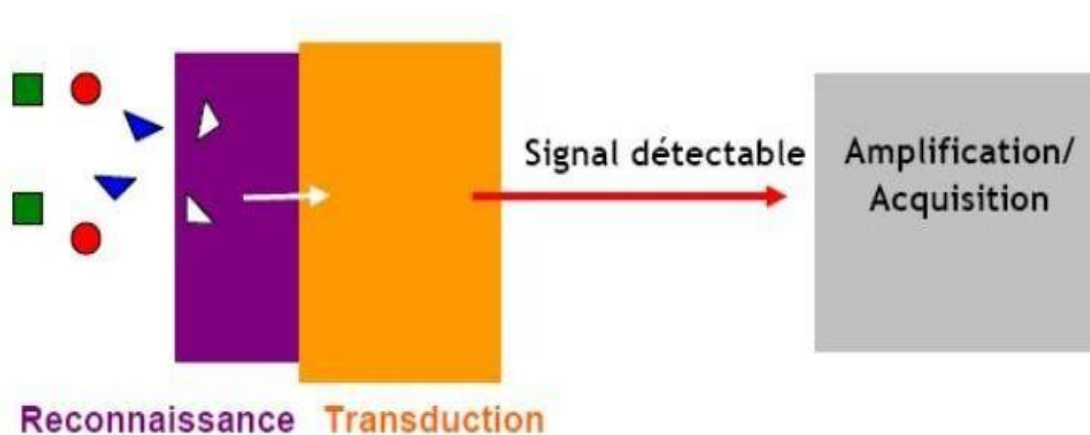


Figure I.1:Schéma de principe d'un capteur chimique.

I.4.2. Les couches sensibles

Un capteur chimique repose sur les propriétés d'une couche sensible qui fait preuve de sélectivité, sensibilité et réversibilité. La sélectivité consiste à retenir un seul composé par rapport aux autres composés présents dans le milieu. La sensibilité se traduit par la capacité de la couche à modifier une de ses propriétés en présence de l'analyte [14]. Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec une espèce chimique pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Cette dernière est souvent optimisée par dépôt du matériau (cas des oxydes métalliques, polymères) [15].

I.4.3. Méthode de transduction

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

I.4.3.1. Transduteur optique

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

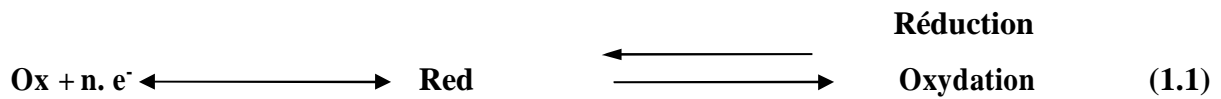
I.4.3.2. Transducteur mécaniques

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

I.4.3.3. Transducteurs électrochimiques

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [16]. Les transducteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométrique (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité) [17]. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter.

Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique (l'oxydoréduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant [18] :



I.4.4. Les biocapteurs

I.4.4.1. Historique

Vers 1950, L.C. Clark a commencé le développement du premier capteur pour la mesure de la concentration d'oxygène dissout dans le sang. Sa collaboration avec C. Lyons en 1962, a permis la mise au point de ce biocapteur associant une membrane enzymatique renfermant le glucose oxydase.

Et une électrode à oxygène en vue de l'adapter à la mesure de la concentration en glucose dans le sang.

Cinq années plus tard, S.J. Updike et G.P. Hickson ont élaboré une électrode enzymatique permettant de doser le glucose dans des solutions biologiques.

A la fin des années 60 (1969), George Guilbault a créé un dispositif pour doser l'urée dans le sang et l'urine.

Depuis ces premières ébauches, les biocapteurs ne cessent de susciter l'intérêt des chercheurs et deviennent de plus en plus employés dans des domaines très variés. Citons par exemple l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique ou pétrochimique, ou bien encore le domaine biomédical, l'environnement, l'agriculture [19].

I.4.4.2. Définition et fonctionnement générale du biocapteur

Le biocapteur est un outil analytique permettant, grâce à l'alliance entre une entité biologique et un transducteur, de déceler un phénomène biologique ou physiologique, le convertir en une indication physique mesurable, quantifiable et simple à exploiter [20].

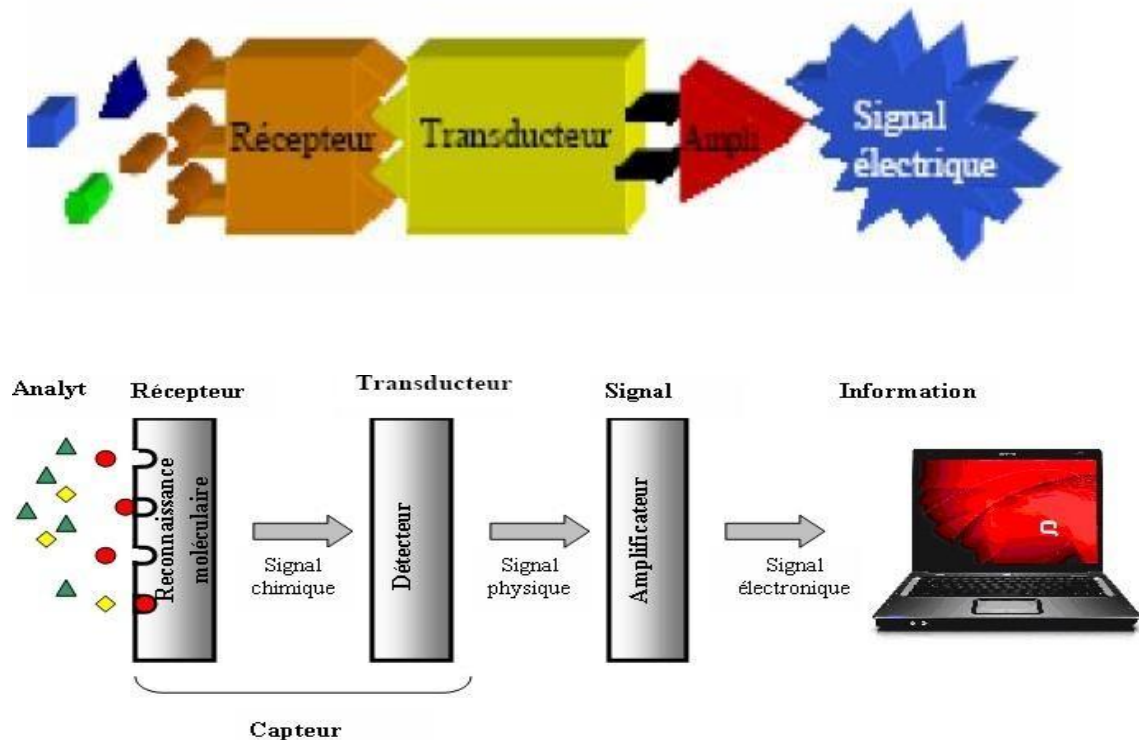


Figure I.2 : Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur.

En ce qui concerne les transducteurs, des avancées majeures ont été faites grâce à la miniaturisation qui a notamment permis de développer des micro-électrodes. Les fibres optiques ont, pour leur part, facilité la détection de signaux biologiques par absorbance ou fluorescence.

I.5. Capteurs électrochimiques

I.5.1. Rappel électrochimique

I.5.1.1. Définition

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique.

I.5.1.2. Objet de l'électrochimie

L'électrochimie étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

- Les piles ou cellules galvaniques : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.
- Les électrolyseurs : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

Un système électrochimique (pile ou électrolyseur) est composé de deux électrodes (milieu à conduction électronique) plongeant dans un milieu électrolytique (milieu à conduction ionique) contenant éventuellement : diaphragme, membrane semi-perméable, membrane échangeuse d'ions.

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-solution et on distingue :

- **Les processus faradiques** : ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.
- **Les processus non faradiques** : ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal-solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge.

I.5.1.2. 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.

○ **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 :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{Red}} \right) \quad (1.3)$$

Avec :

E : potentiel de l'électrode (volt).

E_{eq} : potentiel standard.

n : nombre de charge de l'espèce .

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

T : température (en kelvin « K »).

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

$a_{red(ox)}$: activité du réducteur (oxydant).

CHAPITRE I : CAPTEURES ELECTROCHIMIQUES

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 ($C^{sol}Ox$ et $C^{sol}Red$) et non plus les activités.

L'équation devient alors :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (1.4)$$

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

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

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \text{Log} ([Ox]||[Red]) \quad (1.5)$$

o 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 02 » Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution d'Ox et Red.

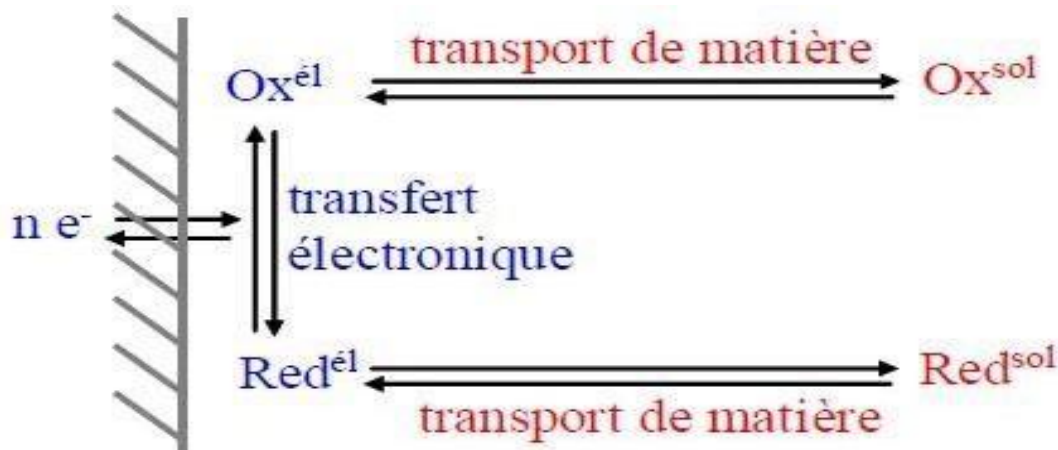


Figure I.3 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

CHAPITRE I : CAPTEURES ELECTROCHIMIQUES

○ Différentes étapes d'une réaction électrochimique

Il existe trois modes de transport de matière :

1. **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.
2. **la convection** : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante)
3. **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.

○ Courants faradiques

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

$$Q = It = nFN \quad (1.6)$$

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:

$$I = nFA \frac{dN_s}{dt} \quad (1.7)$$

Où :

A : c'est l'aire de l'électrode.

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

I.5.2. Classification des capteurs électrochimiques

I.5.2.1. Principe

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

Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont: les capteurs potentiométrique, conductimétriques et ampérométriques, les capteurs chimiques à base de fibres optiques [21] .

I.5.2.2. Les capteurs ampérométriques

Les méthodes ampérométriques exploitent des réactions d'oxydoréduction qui engendrent par l'application d'un potentiel spécifique de l'espèce électroactive, des échanges d'électrons entre un métal d'électrode et une solution. Le courant électrique induit par ces réactions chimiques est appelé "courant faradique" et dépend linéairement de la concentration de la cible dans l'analyte. Dans le cas des biocapteurs ampérométriques, les éléments de reconnaissance biologique qui réagissent sélectivement avec l'analyte d'intérêt sont principalement des réactions enzymatiques ou des mécanismes anticorps-antigène (biomolécules) [22]. Historiquement, nous pouvons distinguer trois générations de biocapteurs ampérométriques basés sur des réactions enzymatiques, définies selon les différents mécanismes liés au transport électronique [23]. Les biocapteurs de première génération sont basés sur l'électroactivité du substrat (ou produit) enzymatique. Ceux de deuxième génération utilisent des médiateurs redox, libres ou immobilisés sur la biomolécule. Enfin, la troisième génération est basée sur un principe de transfert électronique direct entre la biomolécule redox et la surface de l'électrode [24] .

I.5.2.3. Les capteurs conductimétriques :

La mesure de la résistance d'une solution permet la déduction de la concentration de charges entre deux électrodes. La conductance d'une cellule de conductivité « Figure I.5 » est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule:

$$G = K \frac{A}{l} \quad (1.7)$$

Ou :

G : est la conductance (S).

K : la conductance spécifique du corps (S/cm).

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

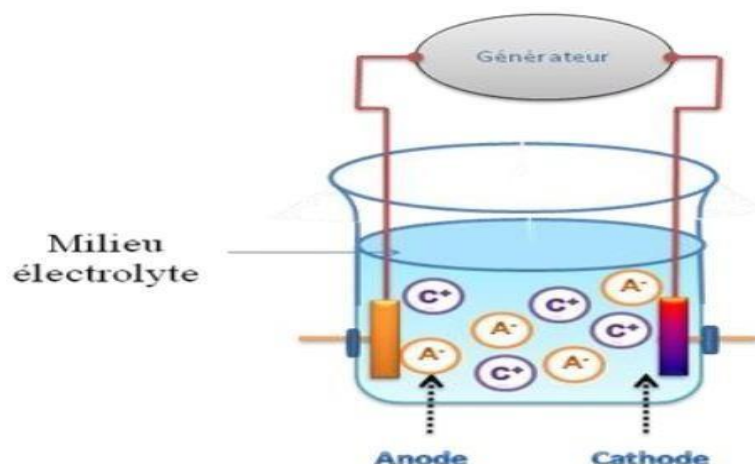


Figure I.4 : Schéma de principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions.

La conductance de cellule est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte dans laquelle elle est plongée. Un étalonnage préalable dans une solution de concentration connue est nécessaire. Les mesures sont effectuées à courant alternatif afin d'éviter des variations de résistance engendrées par la polarisation des électrodes à courant continu.

Dans un cas général, pour un électrolyte asymétrique (cas de fluides complexes), cette technique ne possède aucune sélectivité. C'est pourquoi elle est utilisée en conjonction avec des techniques de séparation, comme la chromatographie liquide à haute performance.

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

I.5.3. Capteurs potentiométrique

Le fonctionnement des capteurs potentiométrique est basé sur la mesure d'une différence de potentiel entre l'électrode sélective et une électrode de référence disposées dans la solution à analyser « Figure I.6 ». Au cours d'une fluctuation d'activité de l'espèce à détecter, l'interface membrane –solution est le siège de phénomènes interfaciaux. Il s'établit consécutivement à ces phénomènes un équilibre de potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface

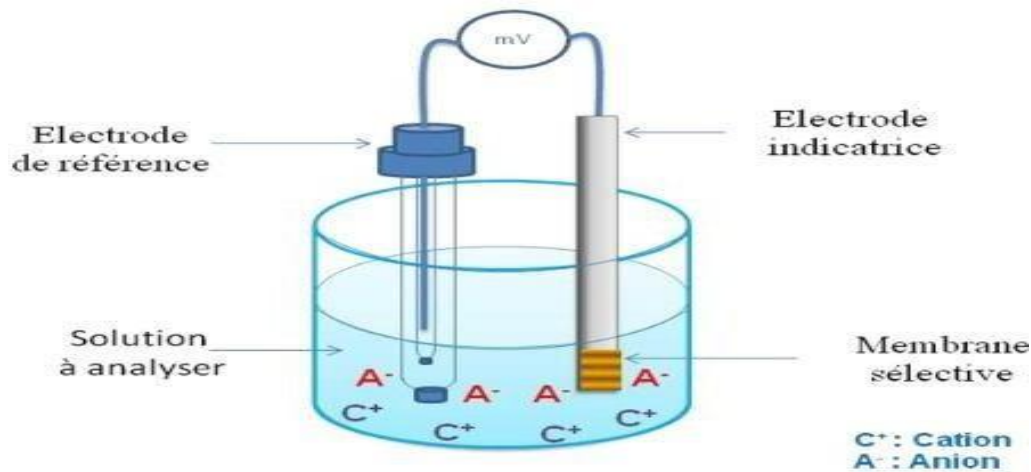


Figure I.5 : Principe de mesure potentiométrique (accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice).

Les capteurs potentiométrique peuvent se distinguer également par la nature de la membrane ionosensible. Les membranes sont classées en trois groupes

I.5.3.1. Capteurs potentiométrique à base de membrane polymère

Ces membranes sont constituées de polymères permettant la reconnaissance de l'espèce à détecter. Les polymères les plus utilisés sont le polychlorure de vinyle [25], les polysiloxanes [26 ,27], et le polyuréthane [28].

I.5.3.2. Capteurs potentiométrique à base de membrane solide cristallisée

Ces membranes regroupent :

- **Les membranes polycristallines :** Ces membranes à base de matériaux peu solubles, sont généralement obtenues sous forme de pastilles. Les matériaux sensibles sont par exemple des mélanges $Ag_2S - AgX$, avec $X = Cl, Br, I$ respectivement sensibles aux ions Br^-, Cl^-, I^- . [29]
- **Les membranes monocristallines :** le matériau ionosensible est un monocristal. On peut citer à titre d'exemple les monocristaux à base de fluorure tel que LaF_3 et CaF_2 pour la détection des ions F^- . [30]
- **Les membranes à base de céramiques conductrices :** ces membranes sensibles sont conductrices par l'espèce à détecter. L'exemple le plus connu est celui des capteurs à base de NASICON pour la détection des ions Na^+ . [31]

I.5.3.3. Capteurs potentiométrique à base de membrane vitreuse

Les membranes vitreuses ionosensibles peuvent être des verres oxydes ou des verres chalcogénures.

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

Les verres chalcogénures sont surtout utilisés pour la détection des ions lourds en solution [32]. Leurs caractéristiques particulières leur confèrent une sensibilité et une sélectivité remarquables vis-à-vis de nombreux ions [30]. D'autre part leur stabilité chimique [31] et la possibilité d'adapter leur composition aux besoins expérimentaux fait des verres et des membranes chalcogénures en particulier des systèmes de choix pour des mesures in situ.

I.5.4. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques

I.5.4.1. Sensibilité

La réponse d'un capteur potentiométrique se traduit par une différence de potentiel entre deux électrodes : l'électrode de référence et l'électrode sensible à l'ion à détecter. Cette différence de potentiel est fonction de l'activité des ions primaires en solution. La réponse du capteur présente dans le domaine des faibles concentrations une zone d'insensibilité pour laquelle le signal de sortie du capteur varie faiblement quelle que soit l'activité des ions considérés. La seconde zone est celle pour laquelle la réponse du capteur est proportionnelle au logarithme de l'activité ionique. Dans ce domaine de linéarité, la différence de potentiel mesurée et l'activité de l'espèce détectée sont reliées par la loi de Nernst. [32]

Le facteur $2.3 \times \left(\frac{RT}{Z_i F}\right)$ d'après la loi de Nernst est égal à 29,58 mV à 25°C lorsque l'ion considéré est un cation divalent. L'activité a_i de l'espèce ionique i est liée à la concentration C_i par le coefficient d'activité γ_i selon la relation [22] :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (1.8)$$

Différentes formules donnent l'expression du coefficient d'activité en fonction de la force ionique de la solution. Ces équations montrent qu'en maintenant cette dernière constante on obtient un coefficient d'activité constant.

L'utilisation d'un électrolyte support en large excès permet de maintenir la force ionique constante au cours d'un étalonnage. Il est alors possible de corréler le signal de sortie du capteur à la concentration de l'espèce détectée. La force ionique (qui s'exprime en mol.L^{-1}) est donnée par la relation suivante [33] :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (1.9)$$

I.5.4.2. Limites d'utilisation

Les contraintes imposées à un capteur lors de son utilisation, peuvent entraîner une modification de sa réponse et dans certains cas, peuvent même conduire à une dégradation de la membrane sensible.

Les limites d'utilisation permettent de définir les conditions optimales de performance du capteur. Leur connaissance a une influence sur la durée de vie de l'électrode sélective. On définit ainsi pour un capteur donné des limites d'utilisation en terme de concentration de l'ion à détecter, de pH, de sélectivité, de température, etc.

La limite de détection est un paramètre important. Elle donne le seuil de concentration à partir duquel le capteur est sensible à l'ion que l'on souhaite analyser. Ce paramètre est déterminé expérimentalement à partir de la courbe de variation du potentiel en fonction du logarithme de la concentration.

La première définition correspond à la concentration en ion définie par le point A de la figure I.7. Ce point est situé sur l'extrapolation de la partie linéaire et à une distance $A \log 2$ de la courbe donnant la réponse du capteur en fonction du logarithme de la concentration en ion métallique. On a :

$$A = 2.3 \times (RT|z_iF) \quad (1.10)$$

La seconde définition définit le point B de la « figure I.7 » comme la limite de détection.

C'est le point d'intersection de la partie Nernstienne de la courbe d'étalonnage et de l'asymptote horizontale passant par les premiers points de la courbe.

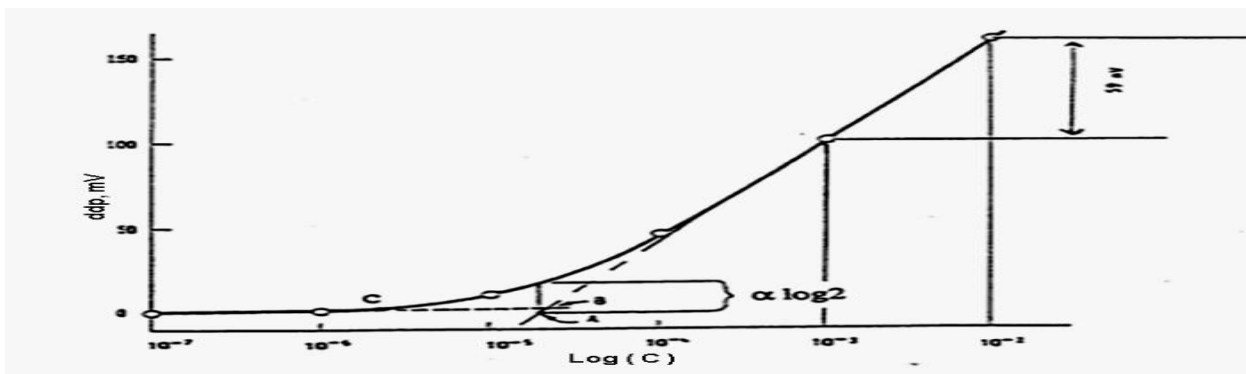


Figure I.6 : Détermination expérimentale de la limite de détection d'un capteur sensible à un cation monovalent.

I.5.4.3. Reproductibilité

C'est l'aptitude du capteur à donner des résultats identiques lors de mesures réalisées dans des conditions similaires.

Les caractéristiques de réponse d'un capteur doivent être mesurées plusieurs fois de sorte à valider le capteur.

I.5.4.4. Sélectivité

La sélectivité traduit l'aptitude d'un capteur à répondre exclusivement à un type d'ions dans un milieu hétérogène. Ce paramètre est d'autant plus important que sur les sites pollués, de nombreuses espèces coexistent. Les systèmes ionosensibles présentent rarement une sélectivité parfaite, il est donc important d'identifier les espèces susceptibles d'interférer.

Le coefficient de sélectivité permet de quantifier l'intensité de l'interférence d'un ion donné avec la réponse aux ions primaires.

La loi de Nernst généralisée donnée par l'équation (1.11) [34], est utilisée pour la détermination du coefficient de sélectivité

$$E = E_0 \pm 2.3(RT/z_i F) \text{Log}[\alpha_i + \sum_{j \neq i} K_{i,j} \times \alpha_j^{z_i/z_j}] \quad (1.11)$$

α_i (j) : activité de l'ion primaire i (l'ion interférant j).

z_i (j) : charge de l'ion i (j)

$K_{i,j}$: coefficient de sélectivité de la membrane sensible à l'espèce i en présence de l'interférant j

Deux types de méthodes sont utilisés pour déterminer le coefficient de sélectivité :

- La méthode des solutions séparées consiste à immerger successivement le capteur dans des solutions distinctes d'ions primaires et d'ions interférants.
- La méthode des solutions mixtes revient à étudier l'interférence dans une solution unique contenant les différents types d'ions.

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la détection du cuivre et du cadmium en solution. Avant de présenter nos résultats, il nous a semblé opportun de rappeler comment cet éléments se retrouve dans l'environnement et quelle en sont les conséquences

I.6. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique constituée de trois électrodes:

I.6.1. Electrode de travail

Electrode de travail (est encore nommée électrode indicatrice) ou s'effectue la réaction redox, est une électrode à base de graphite de diamètre de 3mm, attachée à une tige, lavée avant chaque enregistrement avec l'acétone et l'eau distillée et nettoyée par un papier abrasif.

I.6.2. Contre électrode

L'électrode auxiliaire est utilisée d'une part pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence et d'autre part de minimiser les effets de la chute ohmique. On introduit cette électrode, généralement en platine, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte support à la solution à analyser..

I.6.3. Électrode de référence

Pour les solutions aqueuses, l'électrode de référence adoptée par convention internationale pour exprimer les potentiels d'électrode relatifs est l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH), correspondant au système électrochimique:



Dans la pratique, l'ENH étant d'une utilisation difficile, on lui préfère des électrodes de référence «opérationnelles» basées sur d'autres systèmes électrochimiques. Pour les solutions aqueuses, les deux principales sont:

- Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé, électrode de référence au calomel (ECS).
- Ag/AgCl/KCl saturé, électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl)

Enfin, l'électrode de référence sert uniquement à mesurer des variations de potentiel car elle reste à un potentiel fixe grâce à une concentration maintenue constante en ions en son sein.

I.6.4. La cagefaradique

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

I.6.5. Electrolyte support

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électro-actif 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, sans nécessiter d'un fort champ électrique donc avec une chute ohmique de tension minimale.

I.7. L'agitation de lasolution

Elle s'effectue grâce à un barreau magnétique qui tourne à vitesse constante et fait tendre à la ré-homogénéisation du liquide appauvri en substances. La durée de l'agitation sera fonction de la durée de la pré- concentration, les étapes étant simultanées.

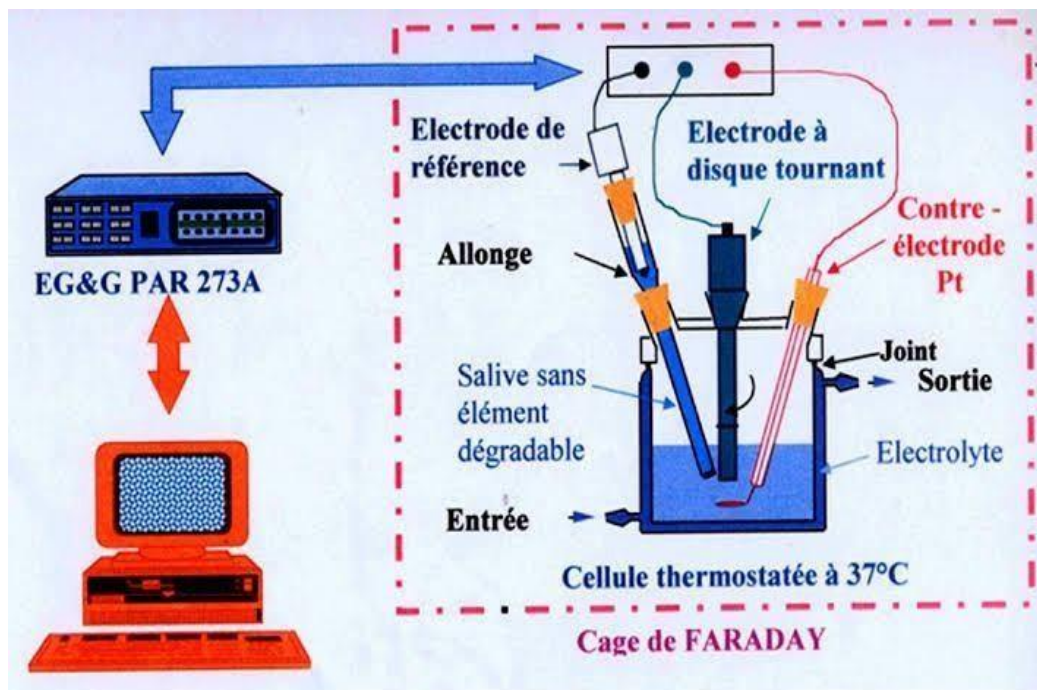


Figure I.7 : Cellule électrochimique.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR

L'ACIDE URIQUE

ET LA POLYANILINE

II.1. Introduction

L'acide urique est le résultat de la dégradation des purines et des acides nucléiques. Il est éliminé dans les urines grâce à la filtration rénale.

Certains aliments en contiennent une quantité importante : abats, gibiers, fromages fermentés, œufs de poissons et coquillages. Il est normalement présent, en petite quantité, dans le sang. Cependant, des excès alimentaires d'aliments contenant de l'acide urique, la consommation de bière ou d'alcool, peuvent entraîner une augmentation du taux sanguin d'acide urique. Ce taux élevé est responsable notamment de la goutte ou de calculs rénaux. [36]

II.2. Définition

L'acide urique est un composé chimique de formule brute $C_5H_4O_3N_4$. C'est une molécule quasiment insoluble dans l'eau résultant de la dégradation et de l'excrétion des purines (principalement la guanine et l'adénine) chez l'être humain et les primates supérieurs, qui ne possèdent plus l'enzyme (uricase) conduisant à l'allantoïne présente chez la plupart des autres mammifères.[44]

II.3. Propriétés physico-chimiques de l'acide urique

II.3.1. La structure

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

Selon les conditions du milieu, l'acide urique peut être sous deux formes: la forme moléculaire ou la forme ionisée plus communément appelée urate. [37]

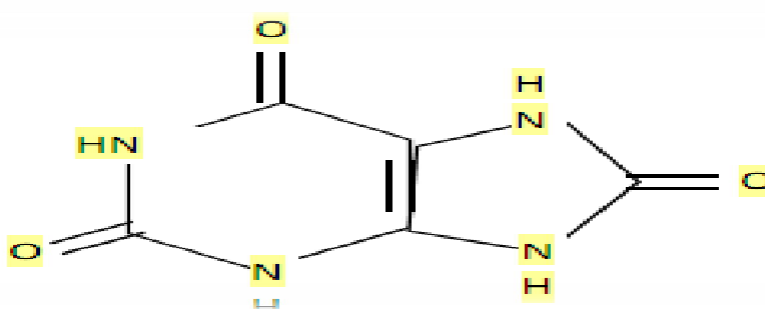


Figure II.1 : Structure chimique de la molécule d'acide urique [37]

Les caractéristiques de l'acide urique sont citées dans le tableau 03 suivant [37]

II.3.4.2.2. Les variations physiologiques

Le pool total d'acide urique dans l'organisme varie entre 1000 et 1200 mg. Il dépend du rapport entre la formation (à partir des différentes sources) et l'excrétion. Il est renouvelé à raison de 65% par jour provenant exclusivement de la purinosynthèse de novo. Chez l'Homme, la production quotidienne d'acide urique est comprise entre 600 et 800 mg. [43]

Les valeurs de l'uricémie sont variables et fonctions :

✓ Sexe : l'uricémie est en général plus élevée chez l'homme que chez la femme d'environ 20 à 30%. Les valeurs usuelles sont chez l'homme de 214-458 $\mu\text{mol/L}$ (36- 77 mg/L) et chez la femme de 149-405 $\mu\text{mol/L}$ (25- 68 mg/L).

✓ Age : l'uricémie a tendance à être élevée à la naissance, puis diminue et se stabilise. Une augmentation importante survient chez l'homme au moment de la puberté (en comparaison, l'augmentation chez la femme est moindre) et chez la femme en préménopause. En effet, chez la femme, les œstrogènes ont un effet uricosurique expliquant qu'après la ménopause, le niveau d'acide urique augmente.

✓ Poids : il existe une corrélation positive avec le poids des adultes, surtout pour des poids supérieurs à 80 Kg.

✓ Ethnie : il existe des variations considérables, génétiquement déterminées, entre les différents groupes ethniques.

✓ D'autres facteurs comme l'alimentation, l'exercice physique, l'état d'hydratation, les médicaments, Grossesse, etc. [9]

II.4.2.3. stockage :

Le stockage de l'acide urique est pathologique et survient dans certaines pathologies telles que la goutte.[41]

II.4.2.4. Elimination :

Les êtres humains, déficients en uricase, ne peuvent pas métaboliser les urates, qui sont ainsi éliminés pour environ 70% par voie rénale et pour 30% par voie digestive via l'uricolyse intestinale réalisée par les bactéries intestinales [45]

II.4.2.4.1. Elimination de l'acide urique par voie rénale

Dans le rein, l'acide urique est initialement filtré et en outre sécrété. Mais, la plus grande partie (90%) est habituellement réabsorbée et revient au sang. [46]

II.4.2.4.2. Uricolyse

L'uricolyse a lieu essentiellement au niveau intestinal. Elle se fait par l'intermédiaire des sécrétions digestives (salivaires, biliaires, pancréatiques et intestinales). Dans des conditions normales, les bactéries intestinales, pourvues d'uricases, dégradent totalement l'acide urique en allantoiné, et même au-delà, en dioxyde de carbone et en ammoniac, éliminés ensuite dans les selles ou consommés pour leur propre métabolisme. Le rôle des bactéries est prouvé par la réduction considérable de l'uricolyse à la suite d'ingestion d'antibiotiques (figure II.4). [48]

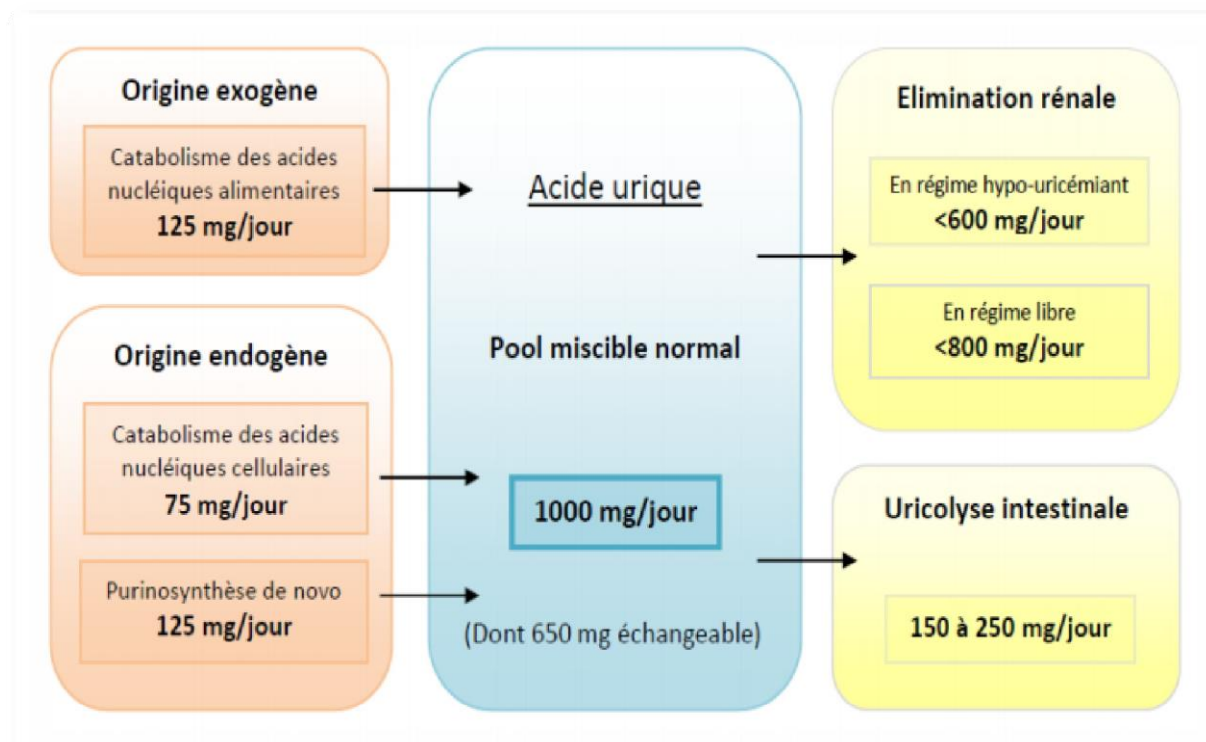


Figure II.4 : Les mouvements de l'acide urique dans l'organisme. [49]

II.3.5. Oxydation électrocatalytique de l'acide urique

L'acide urique est un antioxydant hydrosoluble dont la formule chimique est $C_5N_4O_3H_4$ [50]. Il est sous forme d'une poudre cristalline blanche. Elle est quasiment insoluble dans l'eau, et aussi dans les alcools mais elle a une petite affinité avec l'eau bi distillée [37].

Il est maintenant établi que l'acide urique est un réducteur puissant des radicaux libres. En 1981, Ames et al ont montré que l'acide urique réduit les radicaux peroxyde [51] (constante de vitesse $3.10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), hydroxyle (constante de vitesse $7,1.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), du monoxyde et du dioxyde d'azote (constante de vitesse $1,8.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [52]. L'acide urique est également un neutralisant puissant de l'ozone, de l'oxygène singulet, de l'acide hypochloreux et du radical superoxyde.

Il a été suggéré que les fonctions physiologiques de l'acide urique vont au-delà d'un simple marqueur du catabolisme des purines, et que ses propriétés réductrices lui permettent une forte implication dans les systèmes antiradicalaires. Autrement dit, la perte de l'enzyme uricase pendant l'évolution humaine pourrait être salutaire. Des scientifiques japonais ont rapporté la capacité de l'acide urique à empêcher l'oxydation lipidique .

L'acide urique, présent à des concentrations beaucoup plus élevées que l'acide ascorbique, apporte les deux tiers de la capacité antioxydante du plasma [15] . Il représente en effet seul 60% de l'activité antioxydante mais plus de 80 % en considérant la somme des concentrations de deux acides ascorbique et urique [53] .

II.3.5.1. Détection électrochimique de l'acide urique :

Des taux élevés d'acide urique dans les urines et dans le sang sont les symptômes de plusieurs maladies comme la goutte, et le syndrome de Lesch-Nylan [18] [19] . Par ailleurs, l'acide urique est impliqué dans les mécanismes du stress oxydant mais son rôle reste encore mal défini.

L'importance médicale de cette molécule a induit le développement de méthodes simples et rapides de détection de l'AU. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont les techniques colorimétriques, enzymatiques et électrochimiques. Ces dernières sont plus rapides, plus sélectives (mise en place d'électrodes modifiées) et moins coûteuses [54 ; 55] .

II.3.6. Mécanisme d'oxydation de l'acide urique :

Fichter et Kern [56] , utilisant une électrode d'oxydes de plomb, sont parmi les premiers ayant montré que l'oxydation de l'acide urique est bioélectronique et irréversible et que les produits d'oxydation dépendent du milieu d'étude (allantoïne en milieu neutre et urée en milieu acide).

En 1965, Struck et Elving ont proposé un mécanisme d'oxydation de l'acide urique sur une électrode en graphite pyrolytique [57] .Le produit issu directement de l'oxydation de l'AU est instable et différents réarrangements sont possibles, conduisant notamment à l'alloxane, l'allantoïne, ou l'urée.

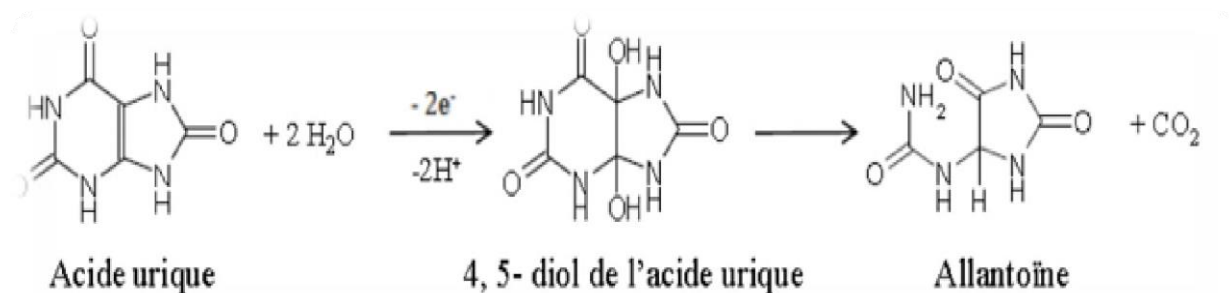


Figure II.5 : Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en Graphite pyrolytique. [58]

II.3.7. Physiopathologie de l'acide urique :

II.3.7.1. L'hypo-uricémie :

II.3.7.1.1. Définition de l'hypo- uricémie

L'hypo-uricémie est définie arbitrairement par une uricémie inférieure à $120 \mu\text{mol/L}$. Des mesures répétées permettent de différencier une hypo-uricémie provisoire, survenant en général dans un contexte particulier, d'une hypo-uricémie chronique. Peu fréquente, l'hypo-uricémie est découverte en général de façon fortuite au cours d'un bilan biologique. Des manifestations cliniques peuvent être exceptionnellement présentes comme des lithiases urinaires ou des insuffisances rénales aiguës secondaires à la conjonction de l'hypo-uricémie profonde et d'un stress oxydatif. [59]

II.3.7.2. l'hyper uricémie :

II.3.7.2.1. Définition :

L'hyper uricémie se définit par un taux d'acide urique plasmatique:

- supérieur à 360 micromoles par litre (60 mg/L) chez la femme ;
- supérieur à 420 micromoles par litre (70 mg/L) chez l'homme.

Au delà de telles valeurs, le patient présente un risque significatif de voir survenir des manifestations pathologiques. [42]

II.3.7.2.2. Prévalence de l'hyper uricémie

La prévalence de l'hyperuricémie varie selon les pays, notamment en fonction de leur état de développement, et selon les populations. Dans la plupart des populations occidentales, 5 à 20% des sujets de sexe masculin ont une uricémie supérieure à 70 mg/L et 3 à 5% ont une uricémie supérieure à 80 mg/L. Cette prévalence est beaucoup moins fréquente chez la femme, dont seulement 0,5% ont une uricémie supérieure à 70 mg/l. [42]

II.3.7.3. Etiologie

Les hyperuricémies découlent soit d'un excès de production, soit d'un défaut d'élimination rénale, soit de l'association de ces deux phénomènes. Elles sont d'origine primaire (atteintes primaires du métabolisme des purines ou de l'élimination urinaire de l'acide urique) ou d'origine secondaire (suite l'alimentation, à l'administration de xénobiotiques ou suite à des pathologies ayant des conséquences sur le métabolisme de l'acide urique). [61]

II.4. La Polyaniline dans les capteurs Chimiques

II.4.1. Poly aniline

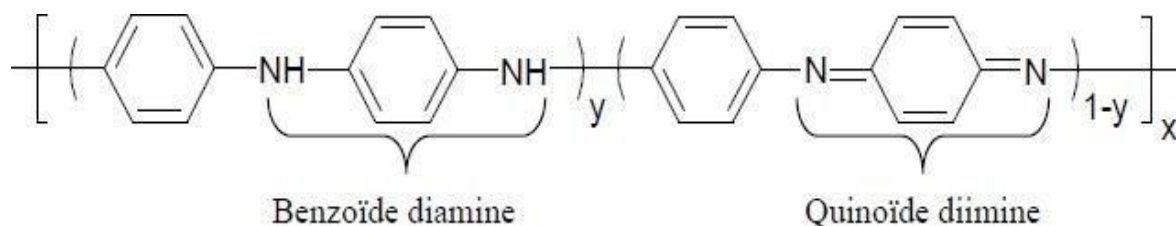
La Polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal [100], sa formule idéale en forme base est consiste de 3 (-C₆H₄-NH-) unité benzoïdeet une unité quinoïde (-N=C₆H₄=N-) [59].

La PANI peut être facilement synthétisée par voie chimique et électrochimique, elle est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge, ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation. La Polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques [47]. Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PANI [60].

La gamme de la conductivité électrique du PANI varie entre celle des polymères plastiques ou isolants (10^{-9} S/Cm) et des métaux (10^{+4} S/Cm). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former la PANI, de la quantité et de la nature du dopant [47].

II.4.2. Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La structure de la Polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante :



Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de y [62,63]. sont :

- la forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- la forme semi-oxydée, $y=0,5$: éméraldine base (EB, bleue)
- la forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette)

Dans leur forme base, elles ont toutes une conductivité inférieure à 10^{-5} S.Cm⁻¹. En revanche la forme dopée de l'éméraldine base, le sel d'éméraldine (vert ou violet), a une conductivité de l'ordre de 10^5 S.Cm⁻¹

Un nouvel intérêt pour les propriétés conductrices de la polyaniline a permis de relancer la recherche et de développer de nouvelles applications par exemple comme couche sensible pour un capteur de gaz [64].

II.4.3. 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 [74].

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 [74].

II.4.4. 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 [60].

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 (NO₂, H₂S, SO₂, CO₂, éthanol, amines) [59,60,74]. 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.. [74, 83].

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) [74].

II.4.5. Formule chimique du monomère et Structure du polymère

II.4.5.1. Formule chimique du monomère

L'aniline, connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement (Figure II.6).

L'aniline est une base faible, liquide à la température ambiante, est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune.

L'aniline d'odeur désagréable est aisément inflammable.

La formule du monomère aniline est C_6H_7N , Masse molaire 93.13 g.mol^{-1} , $d=1,174$, $T^\circ\text{fusion}=-6,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T^\circ\text{ébullition}=184,1 \text{ }^\circ\text{C}$. [65]

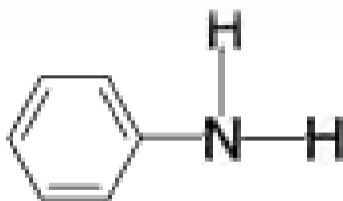


Figure II.6: structures d'aniline.

II.4.5.2. Structure du polymère

Pour la structure de la polyaniline, on écrira $(C_6H_5N)_n$, si l'on a n motifs monomères. Cette structure n'est pas figée. Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes suivantes [66].

- La leucoemeraldine de couleur blanche / clair et incolore ;
- L'éméraldine base de couleur verte ou bleu ;
- La pernigraniline de couleur bleu / violet

II.4.6. Polymérisation oxydative de l'aniline

La PANI est généralement préparées par polymérisation oxydative chimique ou par polymérisation oxydative électrochimique de l'aniline dans une solution acide. Cependant, Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation photochimique ;
- La polymérisation par catalyse enzymatique ;
- La Polymérisation utilisant des électrons accepteurs.

La méthode la plus connue pour la préparation de la polyaniline est la polymérisation chimique oxydative, qui a l'avantage d'être un processus simple capable de produire une PANI stable avec une masse moléculaire remarquablement plus importante que celle obtenue par les autres méthodes. C'est la principale méthode commerciale pour la préparation de la PANI, plusieurs compagnies la produisent en poudres, en dispersions, et en produits de revêtement. [67]

II.4.6.1. Synthèse par voie chimique : Facteurs influents sur la réaction

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.l⁻¹, un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈)/aniline) inférieur ou égal à 1,2 [33] et un temps de polymérisation d'une à deux heures. [66, 69]

II.4.6.2. Synthèse par voie électrochimique

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes : une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant. [70]

II.4.7. Propriétés de la polyaniline

Comme cela a déjà été dit, la polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons n sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. On peut décrire la bande de conduction comme étant comprise entre l'orbitale occupée de plus haute énergie et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. Il s'agit cependant d'une approximation assez grossière. Il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés de la PANI. [73]

II.4.8. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

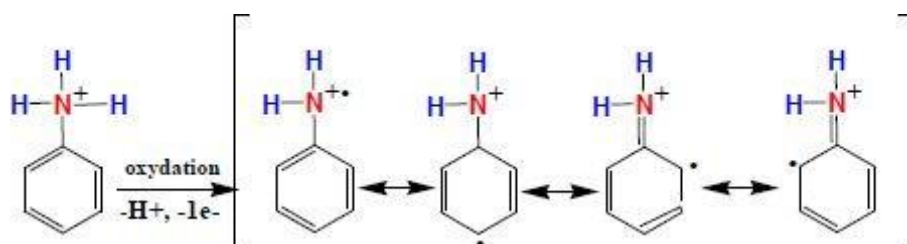
La polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydative par voie chimique, électrochimique [84 ,85], ou par catalyse enzymatique [86] à partir de l'aniline ou par polycondensation [87].

CHAPITRE II : GENERALITE SUR L'ACIDE URIQUE ET LA POLYANILINE

Le mécanisme de la polymérisation oxydative a été étudié par plusieurs auteurs [88 - 89]. Ce mécanisme propose la formation des trois formes de la PANI (éméraldine base, pernigraniline et éméraldine sel) au cours de la synthèse de la polymérisation de l'aniline.

La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).

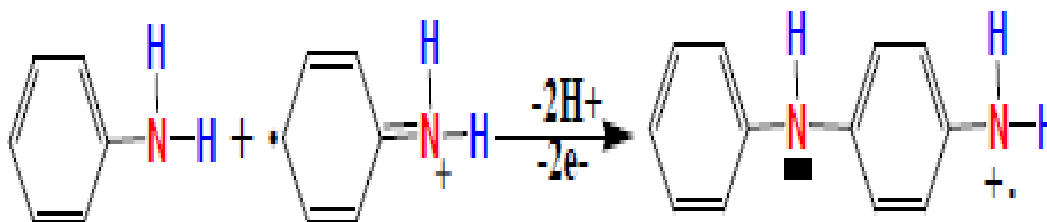
- La formation du cation radical d'aniline.



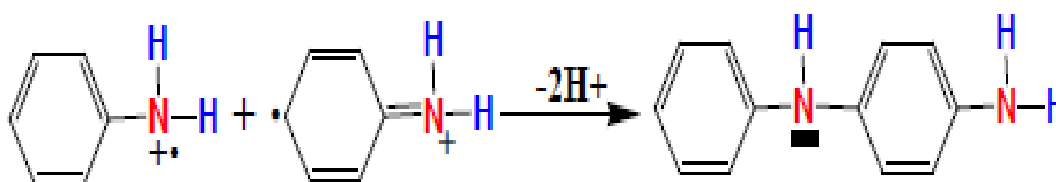
Dans la prochaine étape, deux mécanismes de couplage sont proposés:

La substitution électrophile du cation radical forme à une molécule neutre de l'aniline

- Dimérisation de deux cations radicaux
- Première étape de la propagation de chaîne.

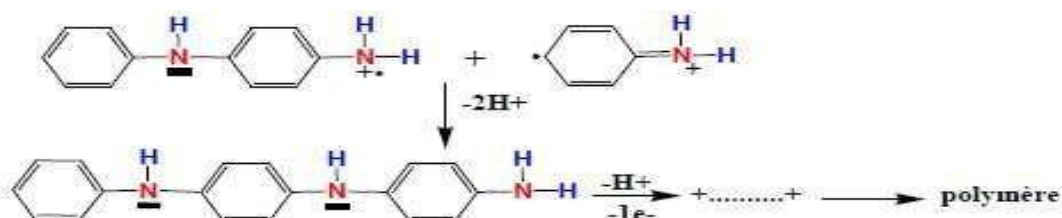


- Couplage de deux cations radicaux.



Dans l'étape de propagation, le dimère est oxydé en un cation radical et il peut alors s'ajouter au cation radical constitué par l'oxydation du monomère ou à un autre dimère- type cation radical.

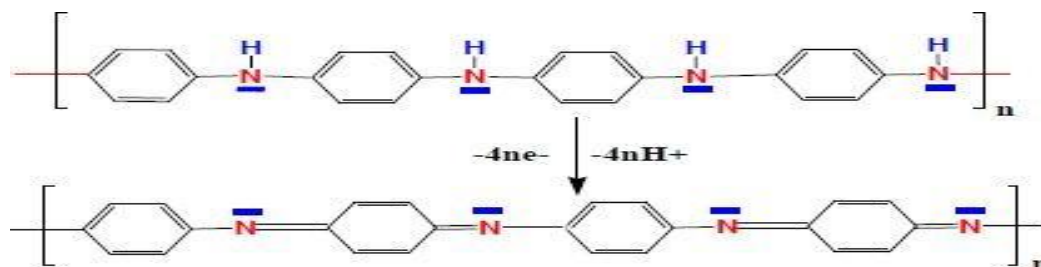
- Propagation de la chaîne de polyaniline.



- Oxydation de la leucoéméraldine base en pernigraniline.

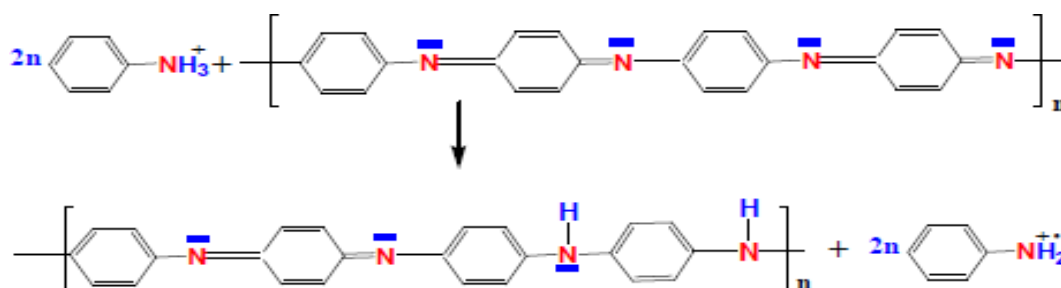
La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la pernigraniline subit d'avantage d'oxydation.

Dans la prochaine étape, le polymère totalement oxyde ; est réduit à l'état semi-oxyde

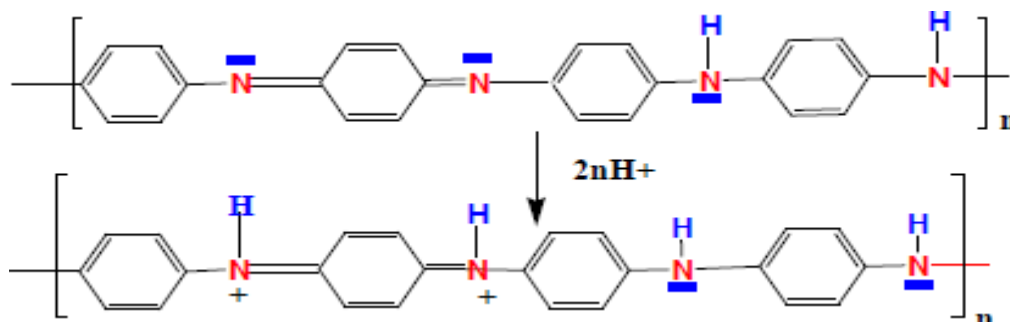


d'éméraldine dans la réaction redox avec le monomère.

- Propagation de la chaîne de polyaniline.



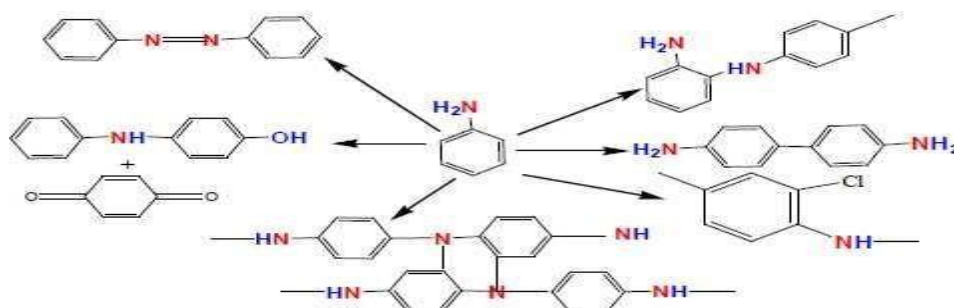
- Protonation de l'éméraldine base.



Enfin, il devrait être mentionné qu'en plus de la formation idéalisée de la chaîne p- couplée de PANI dans les réactions décrites ci-dessus, quelques réactions secondaires ont été également identifiées [90].

- Couplage d'aniline et de ses oligomères en position ortho- ;
- Formation des groupes de benzidine (couplage queue a queue);

- Substitution de chlore en anneau aromatique (dans les systèmes avec HCl et le LiCl ou le NaCl) ;
- Formation des liens de N=N (groupes azoïques) ;
- Hydrolyse de polymère (=O et - groupes de l'OH).



Toutes ces réactions présentent des éléments indésirables à la structure de PANI et sont considérées en tant que défauts de chaînes.

II.4.9. Dopage de la Polyaniline

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydoréduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la polyaniline subit un dopage de type p. De cette façon, on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S.Cm^{-1} . Il en résulte une richesse de comportement et des propriétés tout à fait uniques qui font l'intérêt de ce polymère [91]. Le dopage protonique offre également l'avantage de présenter une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide [92,93].

L'utilisation d'acides organiques fut introduite en 1992 par Cao *et al.* [94] qui montrèrent que la PANI pouvait être dopée par des acides organiques fonctionnalisés qui jouaient à la fois le rôle de dopant et de surfactant. Parmi les fonctions dopantes acides, on trouve principalement le groupement acide sulfonique [94,96], qui permet en général un bon dopage et une mise en œuvre aisée [97], il faut aussi souligner l'importance du solvant utilisé pour le dopage et la mise en œuvre [95]. En effet les propriétés des PANI dopées dépendent non seulement de la qualité de la PANI (selon le mode de synthèse et de purification) et des propriétés du dopant associé, mais également du mode de mise en œuvre et des interactions spécifiques entre les différents composants. Pour expliquer l'influence du solvant de mise en œuvre, [98] introduisirent la notion de *dopage secondaire* qui rend compte des interactions du solvant avec la PANI et/ou le dopant favorisant une certaine organisation des chaînes dans le matériau. [99] ont montré que la délocalisation électronique

des porteurs de charge pouvait être ajustée en sélectionnant le couple dopant/solvant de façon appropriée.

Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible rendant l'éméraldine base en un conducteur par la protonation des atomes d'azote, pour aboutir à un sel d'éméraldine sans modification de l'état d'oxydoréduction de la polyaniline. Cette réaction est rendue possible par les propriétés acido-basiques de la PANI.

En effet, des études ont montré que la PANI possède deux pKa égaux à 2,5 et 5,5 respectivement attribués aux fonctions quinone diimines et benzène diamines. La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines ($-N=$). Le taux de dopage de la polyaniline peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un taux maximum de 50% molaire (correspondant à la protonation totale des sites imines).

Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzéniques. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères et s'accompagne également de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité.

La conductivité électrique est fonction de deux facteurs étroitement liés l'un par rapport à l'autre : le degré d'oxydation et le degré de protonation du polymère. Pour obtenir un maximum de conductivité électrique, la polyaniline doit d'abord être oxydée à 50%, de sorte qu'il contient un nombre égal d'unité quinoïde et benzénoïde [100].

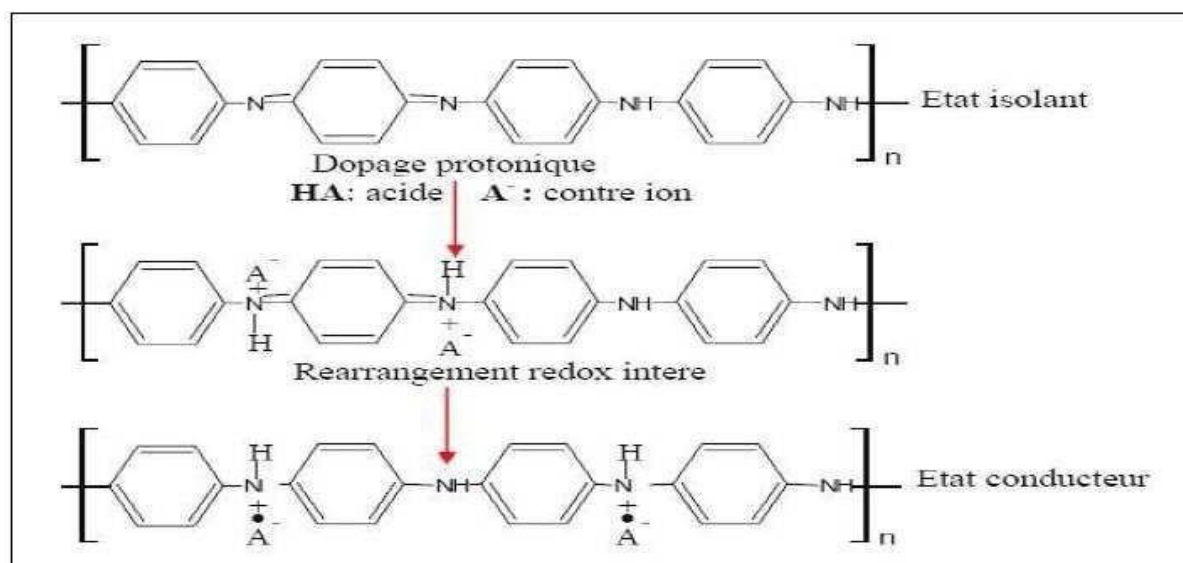


Figure II.7 : Dopage protonique de la polyaniline.

II.4.9.1. Application de polyaniline

La polyaniline est parmi les polymères conducteurs les plus commercialisés des polymères conducteurs. Parmi les premières applications de la polyaniline, on trouve le domaine des batteries organiques, grâce au caractère réversible de leur dopage. La PANI peut être employée dans la protection des métaux contre la corrosion, ils sont utilisés dans le secteur aéronautique, naval, ou dans la récupération des eaux usées. Du fait de leur niveau élevé de conductivité, de leur constante diélectrique qui est inférieure à celle des métaux, la polyaniline et ses composites sont des bons candidats pour le blindage électromagnétique. Enfin, on peut citer d'autres applications : emballage anti-statique et dans la microélectronique : comme condensateurs, miroirs et fenêtres électrochromiques, diodes luminescentes... [83,84].

II.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les propriétés physiques et chimiques de l'acide urique et les méthodes de sa détection électrochimique.

De plus, les conséquences pathologiques de ce composé ont été discutées.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente les propriétés physiques et chimiques de la polyaniline et les méthodes de sa fabrication.

CHAPITRE III

TECHNIQUES ET RESULTATS

EXPERIMENTALES

III. 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 fer et nous avons ensuite utilisé cette électrode modifiée pour la détection de l'acide urique .Enfin les résultats expérimentales obtenus seront discutés

PARTIE I : LES TEHNIQUES EXPEREMENTALES

III .1. Voltamétrie cyclique

III .1.1. Définition

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation contenu du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée. En parle de voltramétrie cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes appelé « potentiel d'inversion » on appel « cycle »,

Un aller-retour entre les deux bornes. En montre souvent le résultat en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel, un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (qu'on exprimé en V/S).

Ce type de voltamétrie est utilisé pour étudier les propriétés des molécules qui peuvent être oxydées ou réduites en échangeant des électrons avec l'électrode travail :
Leurs potentiels d'oxydoréduction.

Mais aussi dans certains cas là vitesse de réaction couplées au transfert d''électrons.

[75]

III.1.2. Description

Dans une expérience de voltamétrie. Comme dans d'autres expérience à potentiel contrôlé, on applique un potentiel à l'électrode de travail, et on mesure la réponse en courant, cette réponse est la somme d'un courant capacitif (dû à la charge de l'électrode) et à un courant faradique, résultant. D'un transfert depuis/vers l'électrode d'électrons impliqués dans des réactions d'oxydo-réduction. L'expérience consiste à explorer une <fenêtre de potentiel >, en balayant le potentiel d'électrode linéairement avec le temps entre deux limites, appelée <potentiel d'inversion >. Lorsqu'une limite est atteinte, le sens du balayage change pour revenir vers l'autre potentiel d'inversion. Cela implique que les espèces formées par exemple par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent éventuellement être réduites lors du second balayage (inverse). Cette technique simple est couramment utilisée par la caractérisation initiale d'un système redox (analyte). En plus de fournir une estimation du potentiel redox. Elle peut aussi donner de l'information sur la vitesse transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans ses différents états d'oxydation. Le plus souvent, les espèces électroactives (analyte) sont dissoute en solution, mais il peut aussi arriver qu'elle soit absorbée ou greffées volontairement sur l'électrode. Un dispositif à trois électrodes est utilisé. Il s'agit d'utiliser une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode oxiliaire). Le potentiel est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le passage du courant par l'électrode de travail peut perturber la valeur de potentiel appliqué, la contre-électrode permet le passage du courant sans risque de perturbation. Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et de matériel d'électrode spécifique utilisée détermine le domaine d'électroactivité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réaction d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée) [75].

III.1.3. technique de voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est basé 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 III.1) et est caractérisée par la vitesse de balayage.

$$V = dE/dt \quad (2.1)$$

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

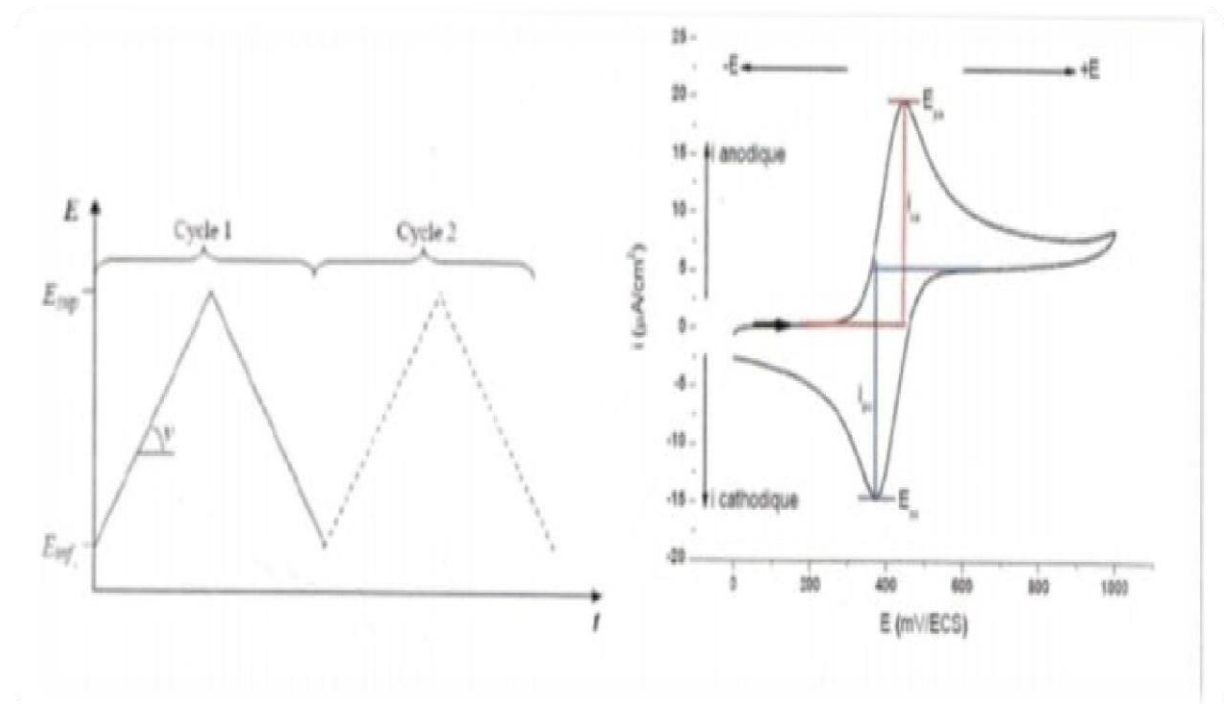


Figure III.1 : Balayage de potentiel , en fonction du temps , appliqué lors d'une voltamétrie cyclique et aspect du voltampérogramme obtenu avec un couple redox Ox/Red réversible

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposé entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_{inf} (potentiel inférieur) et E_{sup} (potentiel supérieur), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour), le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [76].

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel) les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme (Figure III.2)

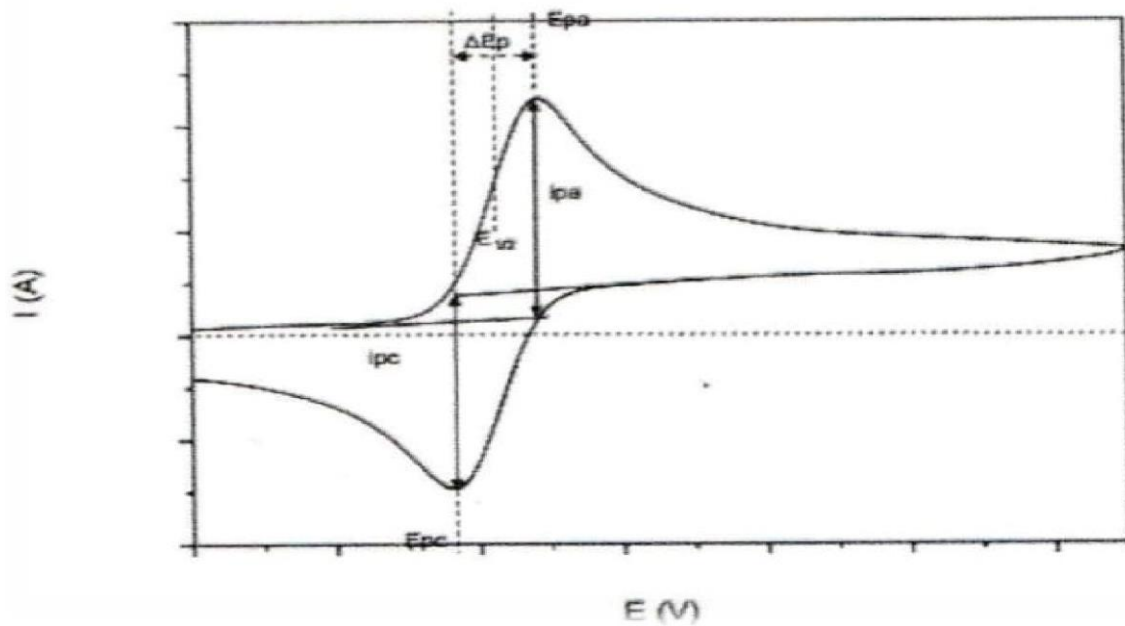


Figure III.2 : Voltampèrogramme cyclique d'un couple Redox .

- E_{pc}, E_{pa} : potentiels de pic cathodique et anodique.
- I_{pc}, I_{pa} : courants de pic cathodique et anodique.

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) \quad (2.1)$$

- $E_{1/2}$: le potentiel de demi-vague

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (2.2)$$

Sur la courbe de la (Fig III.3) , il es possible de mesure plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu . Au potentiel du pic d'oxydation E_{pa} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation I_{pa} . Au potentiel du pic de réduction, on mesure le courant faradique I_{pc} . Le courant fardique est relié à la qualité d'espèce redox mesure. Pour déterminer la nature d'une espèce redox, en mesure le potentiel $E_{1/2}$ (reste (2.1)) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel, ΔE_p (relation (2.2)), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié pour un système redox réversible, $\Delta E_p = 0.058/n$ (n étant le nombre d'électrons échangé lors de la réaction électrochimique mis en jeu). En étudiant la réversibilité su système électrochimique utilisée, on a accès al la cinétique de transfert d'électrons et de transport de matière (diffusion) .[77 ;78]

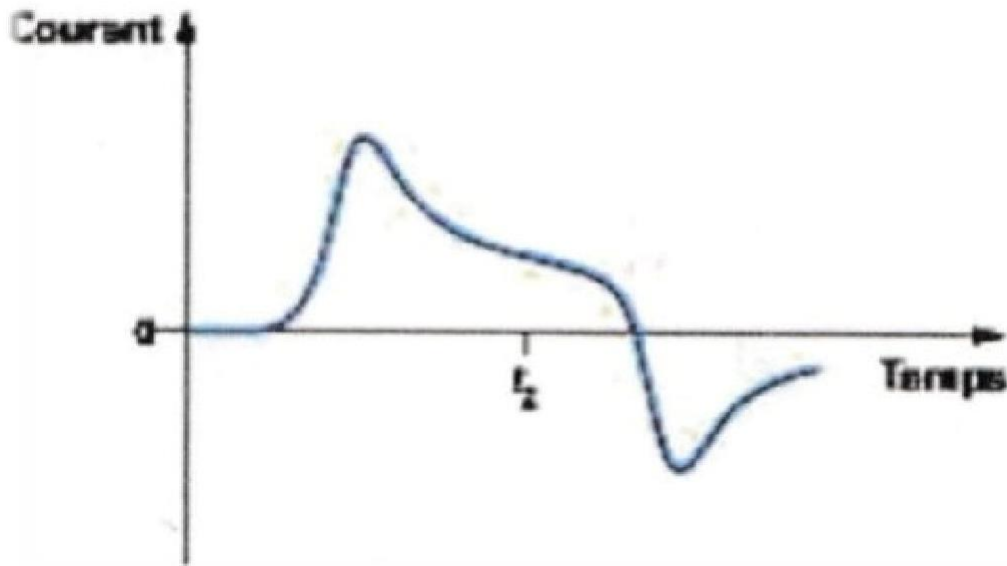


Figure III.3 : Variation du courant en fonction du temps

III.1.4. Principe du technique voltamétrie

Dans une expérience de voltampérométrie cyclique du potentiel appliqué l'électrode de référence et l'électrode de travail augmenté de façon linéaire avec le temps (vitesse de balayage (V/S)), en même temps, le courant est mesuré. Le travail et l'électrode de comptoir (ou auxiliaire) ayant pour résultat les données qui sont tracées dans le courant (i) vs potentiel (E). Réduction et oxydation des événements sont observés et assignés dans les parcelles qui en résulte. Réduction des événements se produisent en analyse de tensions potentielles spécifiques ou la réaction $M^{+n} + e^- \rightarrow M^{+n-1}$ (M = métallique) est énergétiquement favorable (dite potentiel de réduction) et mesuré en augmentant les valeurs actuelles. Le courant augmentera à mesure que le potentiel de tension atteinte le potentielle de réduction de l'analyte, mais tombe alors que le taux maximale de transfert de masse à été atteinte.

Le courant ne descend qu'à atteindre l'équilibre à une valeur constante. Les réactions d'oxydation ($M^{+n} \rightarrow M^{+n+1} + e^-$) peut également être observée comme une diminution des valeurs actuelles à des potentielle qui énergiquement favorisent à la perte d'électron(s).

Les voltampérogrammes qui en résultent sont ensuite analysées et le potentielle (E.p) et les données actuelle (j' , i_p) pour la réduction et de manifestation d'oxydation dans des conditions expérimentales chaque installation sont notées. C'est renseignements peuvent être utilisée pour évaluer le caractère réversible réduction couplée est événements de l'oxydation.

Comme indiqué plus haut potentielle de pointe (E_{pa} et E_{pc}) et des courants de pointe ($j'_{ai_{pc}}$ et $j'_{ai_{pa}}$) sont des paramètres fondamentaux utilisés pour caractériser un événement ou un couple redox. Au cours d'un processus d'oxydo-réduction réversible, les formes oxydées et réduite d'un composé sont en équilibre à la surface de l'électrode de Nernst décrit la relation entre potentielle et le rapport d'équilibre, $(\frac{[R]}{[O]})_{x=0}$.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{R}{O_{x=0}} \quad (2.3)$$

Ou, $E^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pe}}{2}$ s'appelle le potentielle formel de la réaction et prend en compte les coefficients d'activité et d'autres facteurs expérimentaux.

Plus précisément, le courant de crête d'une réaction réversible est donné par :

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C^\circ \quad (2.4)$$

Ou, i_p est le sommet le courant en ampères, n est le nombre d'électrons impliqués, A est la zone de l'électrode en cm^2 , D° est la constante de diffusion (cm^2/s), ν est la vitesse de balayage (V/s) et C° est la concentration en vrac (moles/cm^3). La constante de diffusion peut être mesurée à l'aide de plus vastes expériences détaillées ailleurs n'est pas l'objet de cette vidéo¹. Toutefois les lignes directrices plus basiques peuvent servir pour l'évaluation de la réversibilité du système¹. Critères d'un système totalement réversible¹ :

1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$ mv à diverses analyse taux n =nombre d'électrons.
2. $|E_p - E_{p/2}| = \frac{59}{2n}$ mv à diverses scan tarifs .
3. $|j'_{ai_{pa}} / j'_{ai_{pc}}| = \text{scan de } L \text{ à divers tarifs .}$
4. E_p est indépendante de ν (ν = vitesse de balayage.)
5. aux potentielle au-de là E_p , $j'_{ai} \propto \nu$.

Les testes de diagnostique simples permettant de définir un système totalement irréversible à 25°C sont :

1. aucun pic inverse (il s'agit d'irréversibilité chimique, mais pas nécessairement à l'irréversibilité de transfert électronique).
2. E_{pc} se déplace $-\frac{30}{x_c n_x}$ mV pour chaque décennie augmentent dans ν (irréversibilités électrochimiques).
3. $|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{x_c n_x}$ mV.

Enfin, des testes de diagnostic permettant de définir un système quasi réversible sont :

1. $\left| \frac{i_p}{i_{pc}} \right| = 1$ provided $\alpha_c = \alpha_a = 0.5$.
2. ΔE_p est supérieur à $\frac{59}{n}$ mV et augmente avec l'augmentation v.
3. E_{pc} décale négativement avec l'augmentation de v.

La position de la réduction et/ou les événements d'oxydation permet d'en déduire des informations sur la nature électronique des complexes de métaux de transition et les effets sur des ligandes donneurs. Par exemple, le $Fe^{+3/+2}$ potentiel de réduction de dérivés du ferrocène est très sensible à l'environnement électronique fournie par l'ensemble de ligand cyclopentadiényle (Cp). Cp substituants électro-donneurs augmenter la densité (diminution) de l'électron sur le centre de fer et décaler le potentiel redox des valeurs négatives (positif) par rapport au Fe.

Dans le présent protocole ferrocène serviront à titre d'exemple. Conditions expérimentales comme solvant, le choix de l'électrolyte et l'aire de répartitions potentielle étudiée (fenêtres de balayage) sont largement dictées par la solubilité de l'analyte et des conditions expérimentales, les utilisateurs sont encouragés à consulter les textes pertinents telle que bard et Faulkner¹ pour en savoir plus [79].

III.1.5. Composants

En générale, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes à quelques minutes.

Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes.

la figure (III.4) donne le schéma de base d'un montage expérimentale couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques. Les unités de base d'un tel montage (analyseur voltampérométrique) sont:

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

Les trois électrodes sont:

- ✓ Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimique à explorer.
- ✓ Une électrode de référence dont le potentiel est constante et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.

- ✓ Une électrode oxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.
- ✓ Un circuit électronique extérieur (potentiostat), au quel sont reliées les trois électrodes

Permet l'application précise des fonctions potentielles et la mesure du courant résultant [80].

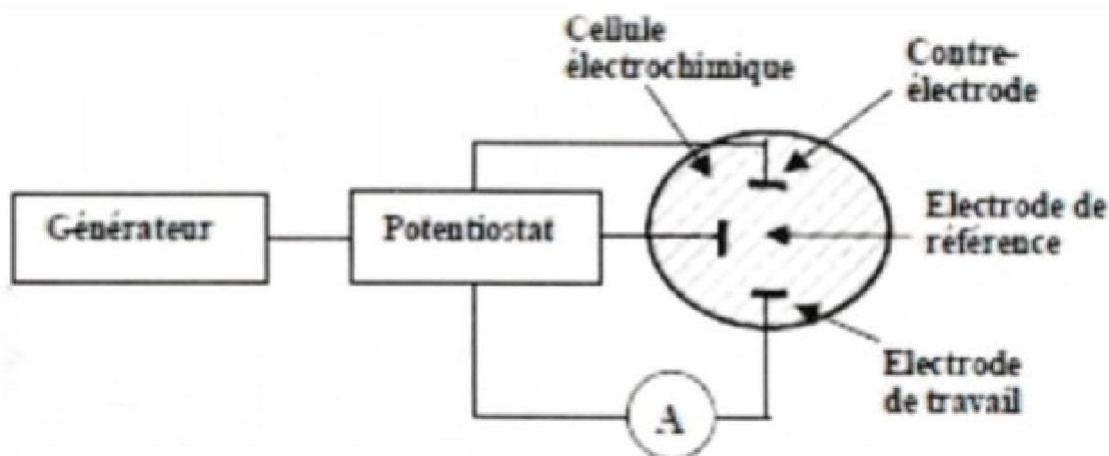


Figure III.4 :Dispositif expérimentale pour les mesures à potentiel contrôlé.

III.1.6. Avantage de la voltampérométrie (voltamétrie) cyclique:

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

- La rapidité de mesure ;
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel ;
- L'étude de la rè-oxydation des produits formés aux électrodes. ;
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des èspèces présente [81] ;
- La possibilité d'étudier des réactions inverse ;
- Les courbes voltampérométriques peuvent aussi être utilisées pour mesure des paramètres de cinétique: soit de cinétique électrochimique soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique. [82]

III.2. Techniques spectroscopiques

III.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La **spectroscopie infrarouge** (parfois désignée comme **spectroscopie IR**) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. 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 : $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.
- Le moyen infrarouge : $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.
- Le lointain infrarouge : $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$.

III.2.1.1. Présentation du spectre IR

En ordonnée, la transmittance en pourcentage, 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 pourrions pas analyser à cause de sa complexité.

PARTIE II. RESULTATS EXPERIMENTALES

III.3. Réactifs et Produits utilisés

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

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

Produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	densité	Pureté (%)
Aniline	C_6H_7N	93,13	1,2	
Acide urique	$C_5H_4O_3N_4$	168.11		99
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,079	1,84	95
Acétone	C_3H_6O	58,08	0,79	/
L'éthanol	C_2H_6O	46,07	/	/
L'eau bidistillée	/	/	/	/
Chlorure de potassium	KCL	74,55	1,98	99,6
Peroxydisulfate d'ammonium PDS	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,18	/	/
Chlorure de Fer	$FeCl_3$	270.30	99	/
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)	$[CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3]Br$	364.46	/	/
Eau oxygénée	H_2O_2	34,01	1,46	100
Ferricyanure	$Fe(CN)_6]^{-3}$	329.24	/	/
Ferrocyanure	$Fe(CN)_6]^{-4}$	368.34	/	/
dihydrogénophosphate de sodium	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	156.01	/	/
d'hydrogénophosphate de sodium	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	177.9	/	/

III.4. Matériel

- Fioles jaugée
- Pipettes graduée
- burette
- Béchers de 100 ml
- balance analytique
- Cristalloire
- Pissette d'eau
- Papier filtre
- Papier de polissage
- Agitateur magnétique

III.5. Dispositif électrochimique expérimental

Toutes les expériences électrochimiques, l'impédance électrochimique, la voltamétrie cyclique basées sur le montage expérimental de la Figure (III.6) : 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

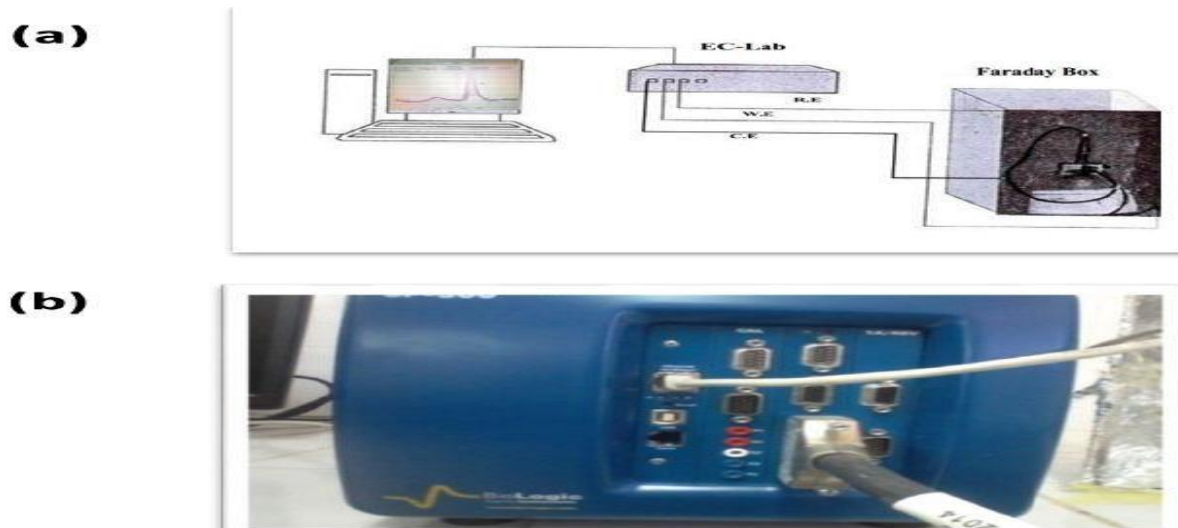


Figure III.6: (a) Schémadu dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil.

III.5.1. La cage faradique

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

III.5.2. 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 [6]. 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 [7]. 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 [8]. 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.

III.6. Propriété électrochimique d'électrode de travail

III.6.1. Nettoyage de l'électrode de travail

III.6.1.1. 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%), H_2SO_4 , et de 1/3 d'eau oxygénée, H_2O_2 .

L'échantillon est laissé 1 minute dans la solution. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau ultra pure et séchée a l'air ambiant.

III.6.1.2. Méthode 2

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

- Nettoyage mécanique : l'électrode de travail est nettoyée avec un papier de polissage.
- Nettoyage chimique : L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min.

III.6.1.3. Nettoyage électrochimique : cette étape est la plus importante où l'électrode de travail est trempée dans NaOH avec CV. 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 Mv.s.

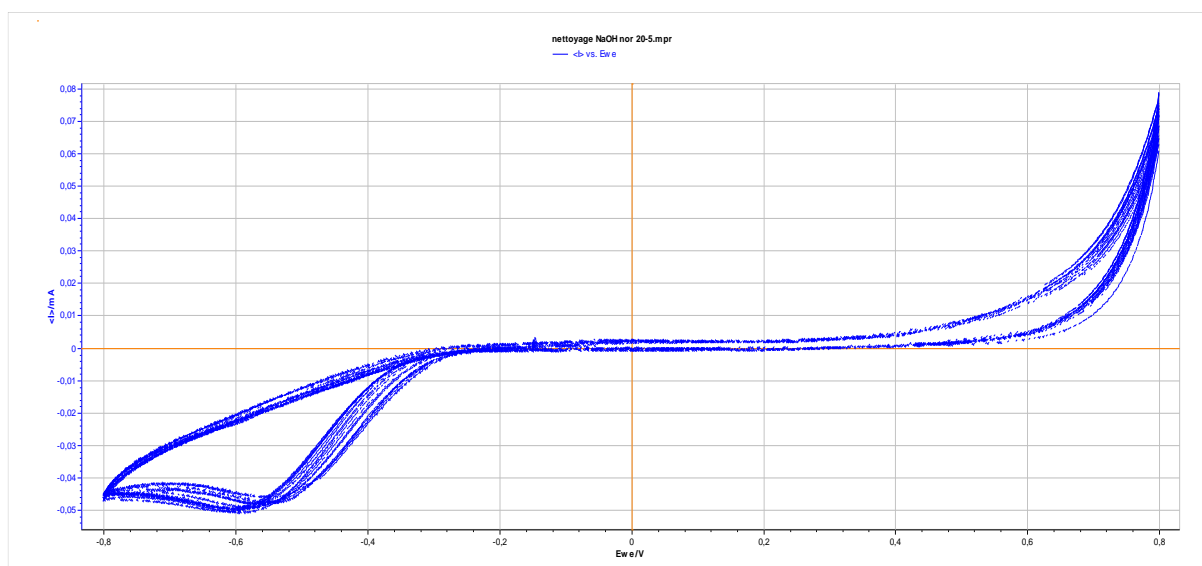


Figure III. 7 : Voltammogrammes cycliques de nettoyage de l'électrode de travail à 20 mV/s

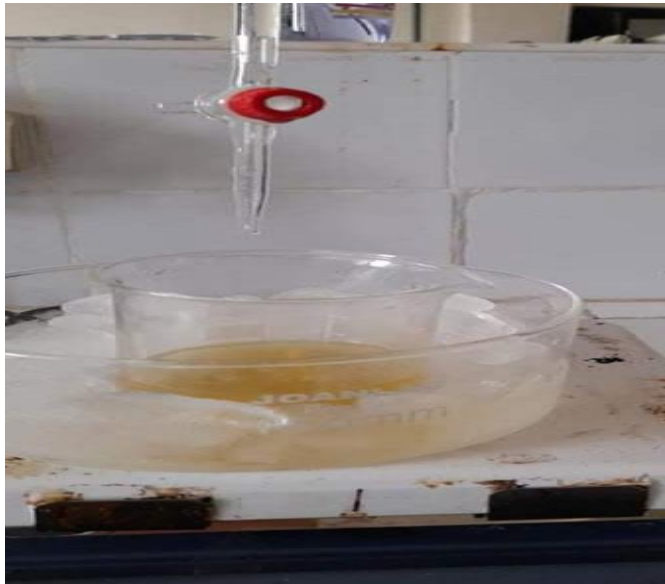
III.7. Préparation de PANI / Fe

la synthèse de PANI/ Fe a été réalisée par une méthode de polymérisation chimique. Une solution de CTAB 5 mM a été préparée dans 0,5 mM de H_2SO_4 ($V = 100$ mL). Une solution d'aniline 40 mM ($V = 40$ mL) a été ajoutée à la solution de CTAB et le mélange a été agité avec un agitateur magnétique pendant 30 minutes. 50 mL d'une solution de $FeCl_3$ 0,05 M a été ajouté goutte à goutte à la solution précédente, l'agitation a été poursuivie pendant 30 min .

Ensuite, le bécher a été transféré dans un bain de glace et la température a été maintenue en dessous de $0^\circ C$.



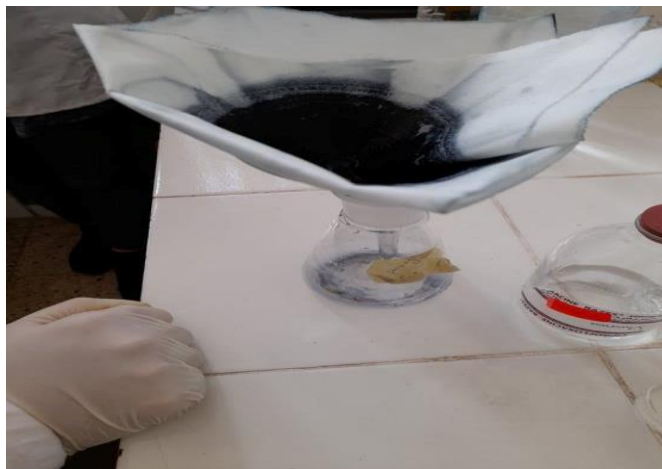
Ensuite, une solution de PDS 50 Mm ($V = 60 \text{ mL}$) pré-refroidie a été ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline tout en agitant sur une période de 30 minutes. À cette étape, la solution prend une couleur jaune clair



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



- Un précipité formé a été filtré et lavé plusieurs fois respectivement avec de l'eau distillée et de l'acétone.



- Le complexe PANI / Fe purifié a été séché à température ambiante



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

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

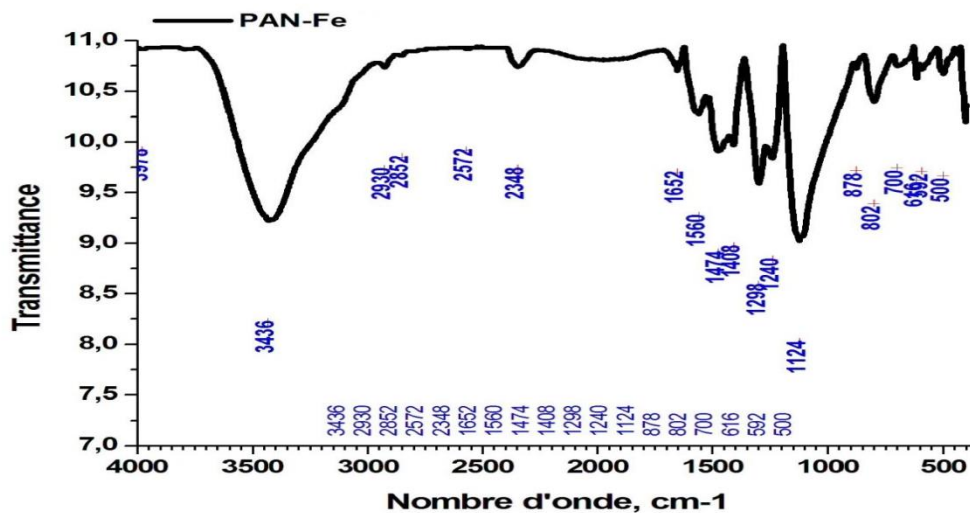
III.8. Résultats et discussion

III.8.1. Caractérisation de Polyaniline-Fer

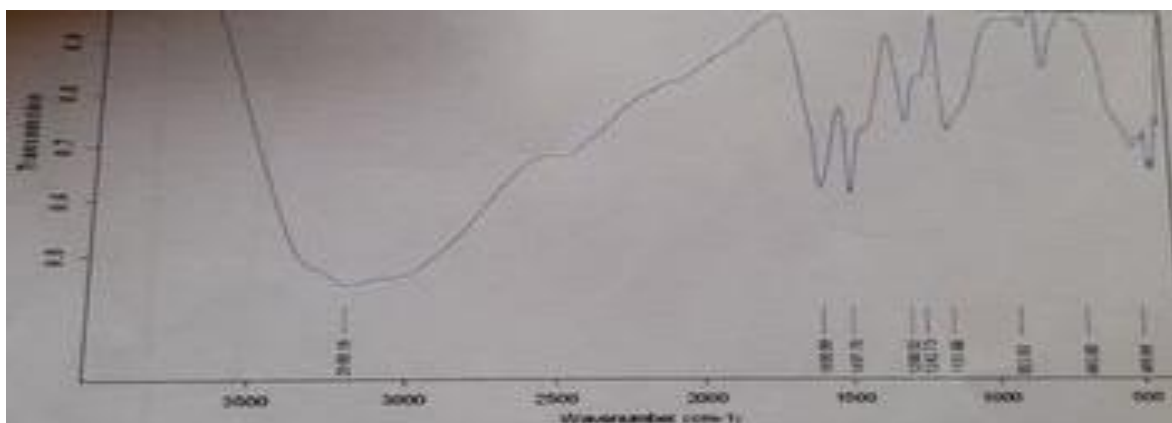
III.8.1.1. Caractérisation par FTIR

- Caractérisation et comparaison entre la polyaniline et le complexe métallique PAN-Fe.

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 III.8 et sont aussi rassemblées dans le tableau III.2. Ce spectre représente des différentes bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique



Spectres A



Spectre B

Figure III.8 : (A) Spectres comparatives de la polyaniline synthétisée (notre composite) et (B) la polyaniline fabriquée selon le protocole rapporté par Djelleb Elbahi[101]

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 Fe.

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 III.2.

Tableau III.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) [102].
2922	vibrations de valence fortes de la liaison C-H aromatique [103,104]. caractérisé par la présence de plusieurs bandes (2850 à 3000 cm ⁻¹) [105].
1636	mise en évidence de la présence de fonctions imine protonée par la bande située vers 1580 cm aussi.[106]
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 [103].
1042	vibrations de valence moyenne de la liaison C-H des cycles aromatiques 1020 et 1170 cm ⁻¹ [102].
1037	vibrations de valence moyenne de la liaison C-N caractérisé par la présence d'une bande entre 1020 et 1220 cm ⁻¹ [102].
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 [106].
788	déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué [105].
583	Fe [105]

Les deux bandes d'absorption à environ 3350 et 3450 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison N-H des amines primaires du cycle aromatique. Les bandes entre 2950 et 3100 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du cycle aromatique. Les deux bandes à environ 1500 et 1550 cm^{-1} sont dues à l'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique mais aussi, à $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$, à la déformation de la liaison N-H de l'amine primaire du cycle aromatique. Puis, celle à $\sim 1310 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'élongation de la liaison C-N d'une amine aromatique. Pour finir, les deux bandes à 750 et 800 cm^{-1} sont caractéristiques de la déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué.

Alors que le pic caractéristique de Fer est observé aux alentours de 583 cm^{-1} confirmant ainsi la présence de particules de Fer dans le composite obtenu . Ces informations mettent en évidence la composition du la molécule formé.

III.8.2. Préparation des solutions

○ 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 équimolaire 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 III.3 : Préparation de la solution Cyanure de fer.

	Produits Utilisation	La Quantité	La Concentration
Ferricyanure	$\text{Fe}(\text{CN})_6^3$	0.016g	0.5mM
Ferrocyanure	$\text{Fe}(\text{CN})_6^4$	0.018g	0.5mM
Chlorure de potassium	KCL	0.75g	0.1M

○ **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 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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 III.4 : Indicateurs pour préparer la solution tompan.

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

○ **Préparation des échantillons**

La solution mère d'acide urique a été préparée a une concentration de 0.1M (0,42g d'acide urique dissous dans un volume de 50 ml de la solution tampon PH = 7,0)

Les solutions filles ont été diluées dans la même solution électrolyte à partir de la solution mère .



Figure III.9 : Dilution d'acide urique

III.8.2. Dépôt du composite PANI- Fe sur l'électrode de carbone vitreux

Dépôt du composite PANI- Fe sur l'électrode de carbone vitreux. Le composite PANI -Fe séché a été dispersé dans l'eau bidistillée (1 mg/ml). Ce mélange a été déposé sur l'électrode de carbone vitreux par la méthode de (drop coating) (figure III.10) sur les deux façades de la partie sensible de l'électrode. Cette méthode consiste à venir déposer manuellement une microgoutte à l'aide d'une micropipette directement sur la partie active de l'électrode.

Cette technique est la plus utilisée en laboratoire car elle est simple, ne nécessite pas de matériel spécifique ni de compétence particulière, de plus il n'y a aucune perte de produit déposé, néanmoins la reproductibilité de cette technique est très aléatoire (variation d'épaisseur et de dimension).



Figure III.10 : déposition manuellement des microgouttes directement sur la partie active de l'électrode (la méthode de drop coating)

III.9. 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 III.11 présente les voltammogrammes de l'ECV nue et de l'ECV modifiée avec la composite PANI-Fe.

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. 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 correspond aux réactions du couple redox (cyanure de fer). Lorsque la surface d'électrode a été fonctionnalisée avec PANI-Fe, 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

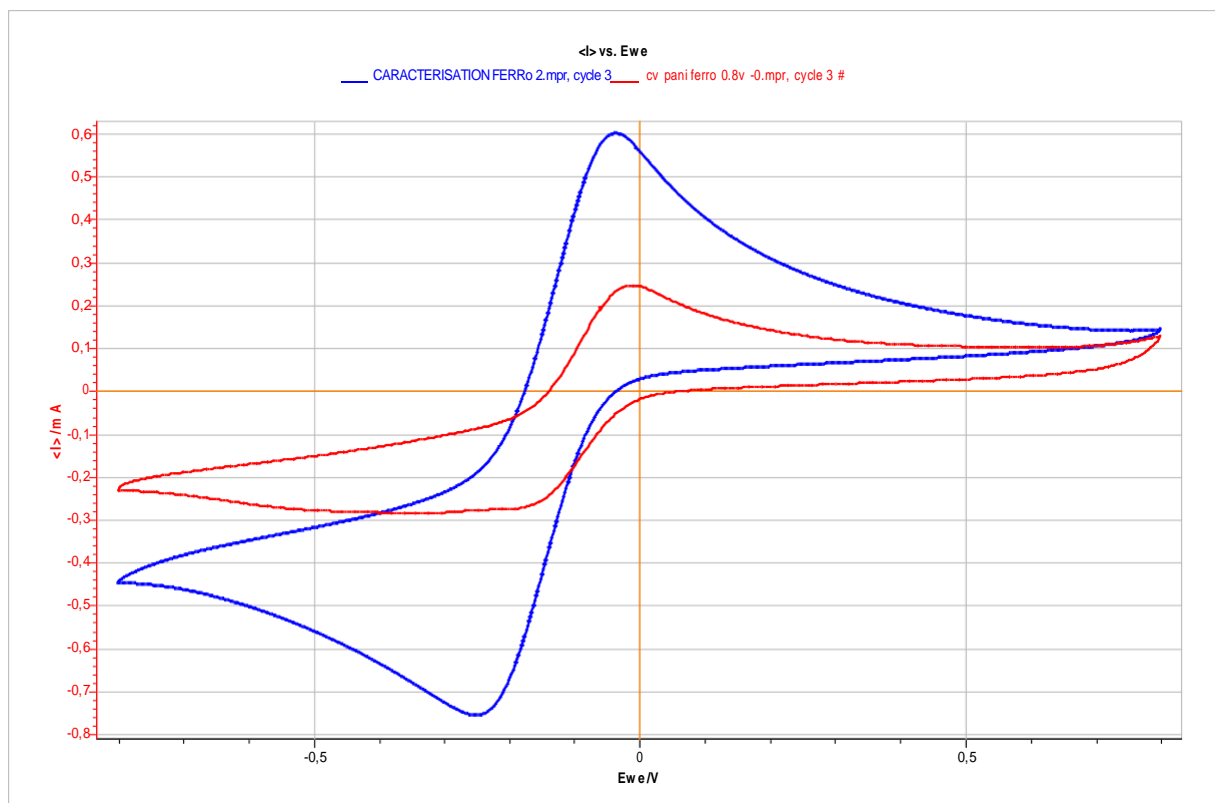


Figure III.11: Caractérisation de l'ECV nue et modifiée ECV /PANI-Fe par voltamétrie cyclique à 50mV/s.

III.10. Détection électrochimique de l'acide urique :

L'effet de concentration a été évalué par injection successive de d'acide urique à différentes concentration de l'analyte allant de $5 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-6}$ $\mu\text{mol /l}$. Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur la figure III.12 La plage de potentiel utilisée pour Détection électrochimique de l'acide urique est située entre -0,8 et 0,8 V. Une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV s^{-1} a été utilisée pour la processus d'oxydation et de réduction.

Les voltammogrammes cycliques laissent apparaître les pics réversibles d'oxydoréduction. On remarque une évolution de la position des pics de courant de réduction avec la concentration. Lorsque la concentration augmente l'intensité de courant de pic cathodique se déplace vers des valeurs moins électro-négatives du potentiel, ce qui montre un comportement chimique irréversible à la surface de la couche active .

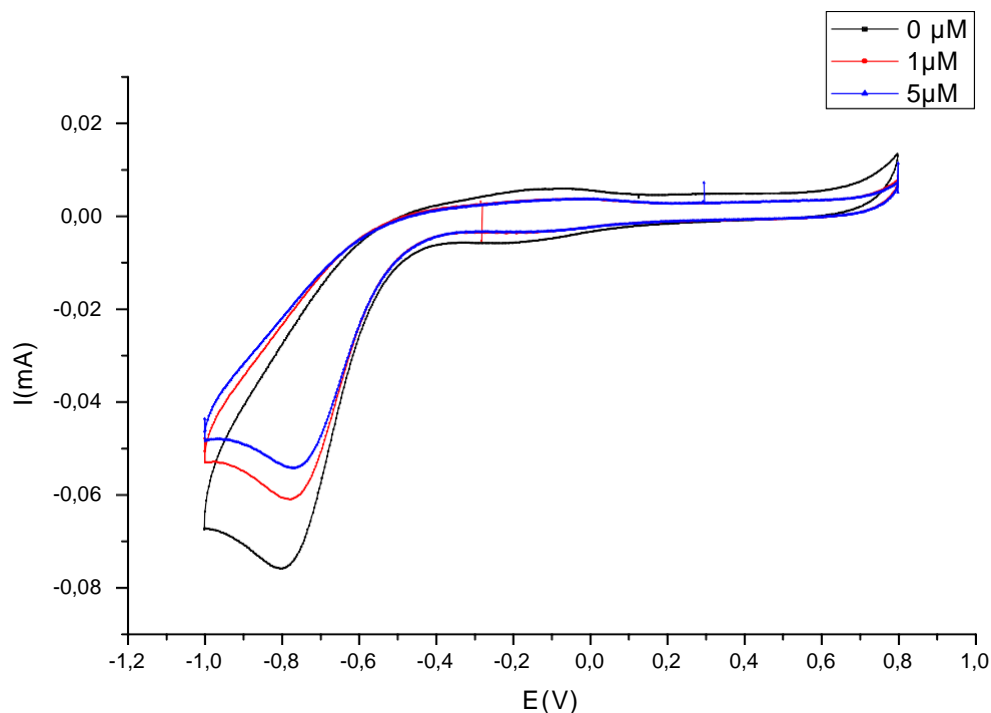


Figure III.12 : CV obtenus à, ECV / PANI-Fe dans une solution tampon phosphate (pH 7,0) contenant différentes concentrations d'Au (1, 5 μM), une vitesse de balayage de 50 V /s

A fin de trouver une relation linéaire entre le courant des pics cathodique I (mA) en fonction du logarithme de la concentration en Acide urique(Au). Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des pics cathodiques I(mA)en fonction du logarithme de la concentration en AU -Log AU[($\mu\text{mol/l}$)]. Le tracé représentatif de cette variation est présenté dans la Figure III.13

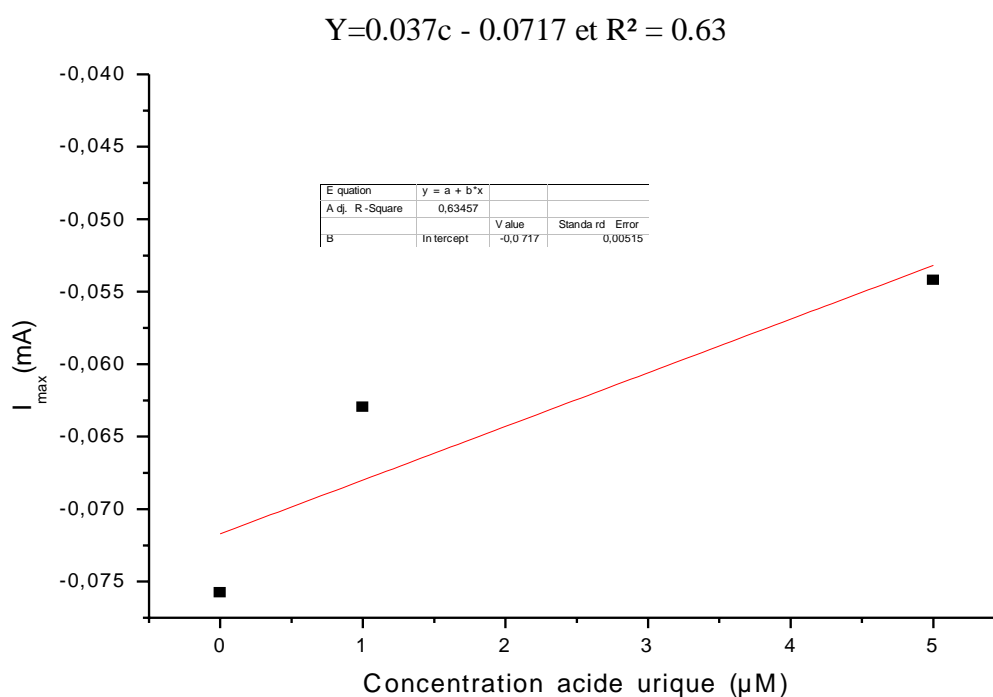


Figure III.13 : Courbe de calibration présentant la variation de courant des pics de réduction en fonction du logarithme de la concentration en AU.

III. 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 la technique de spectroscopie IR peut être employée pour l'identification de composé ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

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

La détection de l'AU a été démontrée à l'aide du composé PANI – Fe.

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

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

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.

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

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

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 ^[13]..

Les études VC ont révélé que Ces composés ont une capacité à la réduction de l'AU à un potentiel très faible.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [01] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vierberghe, P. Dubruel, *Surface Coating Technology*, 203, 2009, 1366.
- [02] [16] F. SEKLI-BELAIDI, « Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : Application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2011).
- [03] D. OUKIL, « préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPY/ Fe(CN)₆³⁻ : Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2007).
- [04] <http://fr.wikipedia.org/wiki/capteur>.
- [05] S. Poujouly IUT CACHAN / Module2-Capteurs : Capteurs – présentation dispositifs capteurs impedimétriques, Thèse de doctorat de L'école Centrale de Lyon, N° d'ordre : 2005 – 49.
- [06] Georges Hasch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*.
- [07] <http://www.esiee.fr/Francaio/enseignement/version-pdf/II-capteur.pdf>.
- [08] H. Baha, Conception d'un capteur de gaze intelligent, Université de Batna Faculté des sciences de l'ingénieur, Département d'électronique, Mémoire de Magister, 2007.
- [09] kieu An Ngo, Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz, Thèse de doctorat, université de droit, d'économie et des sciences – Aix Marseille III, 2006.
- [10] B. Riviere, Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse étude de la compatibilité avec la technologie microélectronique, Université Saint-Etienne 2004.
- [11] F. Parret, Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse, 2006.
- [12] H. Chalabi, Conception et réalisation d'une plate-forme multi capteur de gaz conductimétrique, Vers le nez électronique intégré, Thèse de doctorat, Université de Paul Cézanne, 2007.
- [13] Ludivine FADEL, « Contribution à l'utilisation de microcapteurs chimiques à base de micropoutres résonantes pour la détection d'espèces chimiques en milieu gazeux », Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° d'ordre 2901, (2004).

Références Bibliographiques

- [14] Thomas Mazingue, “ Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques’’, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2005).
- [15] S. Suganuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi, “SO₂ gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism”, *Solid State Ionics*, Vol. 126 (1999) ,pp. 175-179.
- [16] Isabelle Zdanevitch, “Veille technologique capteurs de gaz ”, Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l’Air. INERIS DRC - 00-23446- AIRE - rap567-3.doc- IZd.
- [17] Benoit Torbiero, “Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide ”, thèse de doctorat, Laboratoire d’Analyse et d’Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2006).
- [18] THÈSE Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3ème cycle LMD en Électronique OPTION Systèmes, procédés et dispositifs pour l’électronique médicale Par Mme. Boutamine Meriem THEME, Soutenue le : 25/ 06/ 2014 ETUDE ET CARACTERISATION D’UN CAPTEUR CHIMIQUE A BASE DE COUCHES MINCES.
- [19] ThanhThuy N (2013) Microbiocapteurs conductimétriques utilisant des oxydoréductases de la conception à l’application à l’environnement et l’agroalimentaire. Université Claude Bernard-Lyon.
- [20] P. Fabry, C.Gondran. Capteurs électrochimiques. Paris: Ellipses Edition Marketing.2008.Pages multiples.
- [21] Humenyuk.I. « developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l’analyse de l’eau ». Thèse de l’institut national des sciences appliquées deToulouse.2005.
- [22] S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011
- [23] R. S. Freire, C. A. Pessoa, L. D. Mello and L. T. Kubota: "Direct Electron Transfer: An Approach for Electrochemical Biosensors with Higher Selectivity and Sensitivity", *J. Braz. Chem. Soc*, 14-2 (2003) 230-243 [17] : JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., Les Capteurs
- [24] Ben Ali, M., et al., *Materials Science and Engineering*, 1998: p. C6: p.53-58.
- [25] Ali, M.B., et al., Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000.62(3): p. 233-237.

Références Bibliographiques

- [26] Levitchev, S.S., et al., Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997.44(1- 3): p. 397-401.
- [27] Morf, W.E., *The principles of ion-selective electrodes and membranes transport*. New York: Elsevier scientific publishing company, 1981. 2.
- [28] Koryta, J., *Theory and applications of ion-selective electrodes: Part 5. Analytica Chimica Acta*, 1984. 159: p.1.
- [29] Fabry, P., et al., Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na⁺-selective electrode. *Sensors and Actuators*, 1988. 15(1): p. 33.
- [30] Mourzina, Y.G., et al., Copper, cadmium and thallium thin film sensors based on chalcogenide glasses. *Analytica Chimica Acta*, 2001. 433(1): p. 103-110.
- [31] Schoning, M.J., et al., Thin film sensors on the basis of chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 68(1-3): p. 254-259.
- [32] Mourzina, Y., et al., A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 71(1-2): p. 13-18.
- [33] Cali, C., *Capteurs chimiques à base de verres chalcogénures destinés à la détection des ions cuivre et sulfures. Etude des mécanisme à l'interface et mesures "in situ" dans les eaux naturelles*. Thèse Université Montpellier 2, 2002.
- [34] Midgley, D. and K. Torrance, *Potentiometric water analysis*. 1991. second edition.
- [35] [THÈSE POUR LE DIPLOME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE le 16 décembre 2013 par Sylvain SADERNE né le 5 Mars 1988, à Paris 17^e].
- [36] [<https://sante.journaldesfemmes.fr/>]
- [37] D. OUKIL, « préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPY/Fe(CN)₆³⁻: Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2007).
- [38] P. LETONTURIER « Peut-on prévenir le vieillissement ? Pour un vieillissement réussi ». *Press Med.*, 31 (2002) 1173-1183.
- [39] H.A JINNAH, *Dis .Model. Mech*, 2 (2009), 116-121
- [40] T. P. WHITEHEAD, G. H. G. THORPE, S. R. J. MAXWELL, *Anal. Chim. Acta*, 266 (1992) 265-277.

Références Bibliographiques

- [41] A.Raisonnier, Pr. Biochimie métabolique et Régulations DCEM3, Chap 3. Métabolisme des bases puriques. Faculté de médecine PIERRE et MARIE CURIE : s.n., 2003-2004. 42-63.
- [42] Drs H. Bennesser Alaoui, Z. Tazi Mezalek, H. Harmouche, M. Aouni, A. Maaouni. La goutte: nouvelles recommandations. Esperance médicale. 03 2010, Vol. 17, 166.
- [42] Sylvain SADERNE. 2013. L'acide urique: Une molécule physiologique pouvant être pathologique, p 29.
- [43] Métabolisme de l'acide urique [Internet]. [cité 11 avr 2016]. Disponible sur : http://www.memobio.fr/html/bioc/bi_ur_me.html
- [44] https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_urique.
- [45] Bocarsly ME, Powell ES, Avena NM, Hoebel BG. 2010. High-fructose corn syrup causes characteristics of obesity in rats: increased body weight, body fat and triglyceride levels. *Pharmacol Biochem Behav.*
- [46] Sofia tsouli, Evangelos N. Liberopoulos, Dimitei P, Mikhailidis, Vasilos G , Athyros , Moses S , Elisaf et al 2006 Elevated serum uric acid levels in metabolic syndrome: an active component or an innocent bystander
- [47] V. Chabukswar. S Bhavsar. Synthesis and characterization of organically soluble and electrically conducting acids doped polyaniline. *Chemitry & Chemical technology* , 2010, Vol. 4, No. 4, Pp280
- [48] G. POILLERAT, *Journal de Physique IV*, 1994, 04 (C1), pp.C1-107-C1-115.
- [49] D.KOURAT, « Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à hauteteneur en alumine soumise à des contraintes électriques », Mémoire de magistère, UniversitéMouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2012).
- [50] P. GRANGE, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 21 (1980) 135.
- [51] H.A JINNAH, *Dis .Model. Mech*, 2 (2009), 116-121
- [52] J. PREMKUMAR, S.B KHOO, *J.Electroanal.Chem*, 576(2005),105-112.
- [53] C.R. RAJ, T. OHSAKA, *J.Electroanal.Chem*,540 (2003),69-77.
- [54] F. FICHTER, W. KERN, *Chim. Acta*, 9 (1926) 429-441.
- [55] W. A. STRUCK, P. J. ELVING, *Biochemistry*, 4 (1965) 1343-1353.
- [56] H. Karimi-Maleh, & A. A. Ensafi, H, Beitollahi,V, Nasiri, M. A. Khalilzadeh & P.Biparva, *Ionics* (2012) 18:687–694 DOI 10.1007/s11581-011-0654-z.
- [57] (Bordier et al., 2004 ; Esparza et al 2011.)

Références Bibliographiques

- [58] (Saderne, 2013)
- [59] H. kebich. These de doctorat. Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif, 2014
- [60] 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
- [61] J. Wang and D. Zhang, “One-dimensional nanostructured polyaniline: syntheses, morphology controlling, formation mechanisms, new features, and applications,” *Advances in Polymer Technology* 32 (2013) p.323-368
- [62] 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
- [63] 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
- [64] 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.univ-lemans.fr/theses/2009/2009LEMA1021.pdf>> *consulté le (03/06/2014)*.
- [65] J. Mering, *Transactions of the Faraday Society*, 42B, 205-219 (1946).
- [66] P.L. Luckham, S. Rossi, *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43-92 (1999).
- [67] B. Gherardi, « Organisation multiechelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. », Thèse chimie-physique. Orléans: Université d'Orléans, 160 (1998).
- [35] Wallace, G. G., et al., *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*, C.Press Editor, Third Edition, 13–24 (2009).
- [68] L. J. Duic, Z. Mandic, and F. J. Kovacic, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1, 105–111 (1994).
- [69] K. Aoki, J. Chen, Q. Ke, S.P. Armes, D.P. Randall, *Langmuir*, 19, 5511–5516 (2003).
- [70] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 102, 1396 (1999).
- [71] <https://www.passeportsante.net/>

Références Bibliographiques

- [72] K. Aoki, J. Chen, Q. Ke, S.P. Armes, D.P. Randall, *Langmuir*, 19, 5511–5516 (2003). *Chemistry*, 32, 1, 105–111 (1994).
- [73] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 102, 1396 (1999).
- [74] 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.
- [75] http://fr.wikipedia.org/wiki/voltamp%C3%A9trie_cyclique.
- [76] Djebbar Samira, Elaboration d'un capture électrochimique de graphique pour la détection du zinc (Zn^{2+}) p23.2016
- [77] :<http://www.jove.com/science-education/5502/voltamtric-cyclique-cv?language=french>.
- [78] F.bentabamémoire etude de la complexation de la électrommandée des cations métalliques par quelques compose dithioliques université Kasdi merbah ouargla le 6/2014.
- [79] : Joseph W ANG , analytique electrochemistry, Second Edition. Wiley – VCH ;2000
- [80] : MOKHBI.Y.-CHAOUCH.K,2005/2006 ;synthèse etétude électrochimie de quelque dérivé ferrocénique ; mémoire de fin étude d'ingénieur ; génie des procédés,(université Kasdi merbah Ouargla).
- [81] J. C. Helfrick, et I. A. Bottomley , *J. Anal Chem.*81(2009) 9041_9047
- [82] I. Idrissi, « Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimique pour la détermination des ions orthophosphaté , nitrate et ammonium », Thèse de l'université Mohammed. V .Agdal.Rabat.(2006).
- [83] N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Third edition, Boston: Academic Press, INC, 1990, Pp 266
- [84] B. M.Sheikh-Ali and G. Wnek, « Advanced polymeric materials: functional electroactive polymers, in chemistry of advanced materials »: an overview, Ed. L. V. Interrante et M.J.Smith, ISBN., Wiley, (1998).
- [85] A. L. Cholli, M. Thiagarajan, J. Kumar, V.S. Parmar, *Pure, Appl. Chem.*, 77, 339(2005).
- [86] X.X. Zhang, J.P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, , *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000)7606.
- [87] M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Electroanal. Chem.* 43, (1973)267.
- [88] G. Zotti, S. Catarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.* 239, (1988) 387.
- [89] I. Wielgus, Ph.D.dissertation, Warsaw University of Technology, 2000, p.13-14.

Références Bibliographiques

- [90] J. STEJSKAL, R. G. GILBERT, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, (2002) 857–867. 84, (1997)55.
- [91] G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, G. Schiavon, *Synthesis and Characterization of Polyaniline Derivatives: Poly(2-alkoxyanilines) and Poly(2,5-dialkoxyanilines)*, *Chem. Mater*, 7, (1995)33.
- [92] M. Geniès, P. Noel, *Synthesis and polymerization of o-hexylaniline : Characterization of the corresponding polyaniline*, *J. Electroanal. Chem.*, 310, (1991)89.
- [93] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers*, *Synth. Met*, 48, (1992)91.
- [94] O. T. Ikkala L.O. Pietilä, L. Ahjopalo, H. Österholm, P.J. Passiniemi, *On The Molecular Recognition and Associations Between Electrically Conducting Polyaniline and Solvents*, *J. Chem. Phys.*, 103, (1995) 9855.
- [95] O.T. Ikkala, L.O. Pietilä, P. Passiniemi, T. Vikki, H. Österholm, L. Ahjopalo, J.E. Österholm, *Processible polyaniline complexes due to molecular recognition: Supramolecular structures based on hydrogen bonding and phenyl stacking*, *Synth. Met.*84, (1997)55.
- [96] A. Pron, W. Luzny, J. Laska, *Thermally processable polyaniline protonated with diphenylphosphate: preparation and structural aspects*, *Synth. Met.*, 80, (1996) 191.
- [97] A.G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *The concept of secondary doping as applied to polyaniline*, *Synth. Met.*, 65, (1994), 103.
- [98] P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, *Spectroscopic, Structural and Transport Properties of Conductive Polyaniline Processed from Fluorinated Alcohols*, *Macromolecules*, 31, (1998) 3007.
- [99] B. Serban, M. Bercu, S. Voicu, M. Mihaila, Gh. Nechifor and C. Cobianu. 1-4244-0109-7/06/\$20.00 ©D 2006 IEEE.
- [100] Nicolas Drolet, *Mémoire de maître des sciences (M. Sc) Université de LAVAL* (2001).
- [101] Djaalab elbahi :Thèse doctora en science : developement et modélisationde (bio) capteur eletrochimique pour la détection de l'amlodipine et la pinicilline en phase aqueuse. 2019

ملخص

تعتبر الكمية العالية من حمض اليوريك (AU) عاملاً مساعداً لمرض النقرس وأمراض القلب والأوعية الدموية ، فضلاً عن كونها عامل خطر كبير للإصابة بأمراض أخرى. 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 / الحديد الموصل بنجاح عن طريق إجراء كيميائي بسيط. يؤكد التحليل الطيفي بالأشعة فوق الحمراء FTIR التركيب الكيميائي لـ PANI-Fe.

تم إثبات الكشف عن حمض اليوريك (AU) باستخدام قطب كهربائي معدّل PANI-Fe. كشفت دراسات الفولتامتري الدوري (VC) أن المركب لديه إمكانات ارجاعية لـ (AU) في جهد منخفض. تم قياس السلوك الكاثودي لـ AU على ذروة اختزال غير منعكسة عند -0.78 V.

كلمات مفتاحية: المستشعرات الكهروكيميائية ، البوليمرات ، التحفيز الكهربائي ، حمض اليوريك ، دراسات الفولتامتري الدوري

Summary

The high amount of Uric Acid (UA) is a precipitating factor for gout and cardiovascular disease as well as a significant risk factor for other diseases. 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 / iron composite has been successfully synthesized by a simple chemical procedure. FTIR analysis confirms the chemical structure of PANI -Fe.

Detection of UA was demonstrated using a modified PANI-Fe polyaniline electrode.

CV studies have revealed that the compound has a very low potential for AU reduction. The cathodic behavior of UA was measured on an irreversible reduction peak at -0.78 V.

Keywords: electrochemical sensors ,Conducting polymers, electrocatalysis, , Uric acid , cyclic voltammetry.

Résumé

La quantité élevée de L'acide urique (AU) est un facteur précipitant pour la goutte et les maladies les maladies cardiovasculaires ainsi qu'un facteur de risque important pour autre maladies. 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 -Fe.

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

Les études VC ont révélé que le composé a une capacité à réduction de l'AU à un potentiel très faible. Le comportement cathodique de l'AU a été mesuré sur un pic de réduction irréversible à $-0,78$ V .

Les mots clés : capteurs électrochimiques , les polymères conducteurs Acide urique , voltamétrie cylique VC , électrocatalyse .