

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-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. :/...../2022

Domaine : Science et Technique
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés/environnement

Réalisé par :

M :Amal ZAIDI /Kenza FERCHANI

Thème

Développement d'un nouveau capteur à base de PAN pour la détection d'ACIDE URIQUE

Soutenu le.../06/2022 devant la commission d'examen composée de :

Professeur

Benounis Messaoud

Président du jury

Dr.

Mecheri Nacira

Directrice de mémoire

Dr.

Touati Amina

Examinatrice

Année universitaire : 2021-2022

Remerciements

Nos remerciements s'adressent tout d'abord au **Bon**

DIEU « ALLAH » le tout puissant de nous avoir donné tous ce que nous possédons et de nous avoir guidé vers le chemin du savoir.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de capteurs d'Instrumentations et Procédés LCIP de l'université Abbes Laghrour de Khenchela., dirigé par le professeur *Messaoud Benounis*.

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, encadrée, conseillée, soutenue et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir.

Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers Madame *Mecheri Nacira* enseignante chercheurs à l'Université de Khenchela d'avoir accepté d'être la directrice de mémoire et pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, ses disponibilités.

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

Je remercie également :

- *Pr Bennounis Messaoud*
- *Dr Touati Amina*

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères aux membres des laboratoires LCIP pour leur sympathie et leur soutien, Mlle LYLIA.

Enfin nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire.

Sans oublier mes amis et collègues de la promotion 2021/2022.

Dédicaces

On dédie ce travail :

À mes parantes

*À mon père **Fath Allah** et ma mère **Fatma** pour leur
Affections et amour.*

*À mes frères **Moulod ,Wahid ,Hakim***

*Et mes soeurs **Hanan et Nounou***

À toutes mes familles.

*À mes amis **HANA, ROUMAYSSA, MARWA, ASMA.***

À tout les étudiants de sciences et Technologies

*À tous ceux et celles qu'on aime de près comme de Loir et à
tous ceux que me soutenu.*

AMEL ZAIDI

Dédicace

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

Je tiens à dédier ce modeste Tavant à :

A Mes très chers parents 'SALEH et KHADOUMA '

Qui m'ont toujours encouragé et soutenue

Durant les 18 années de mes études

Et mon cher mari 'Ammar' qui m'encouragerait a tout moment

*A Mes très chers frères : **Abed-el maleke , Maamre , Azeddine***

Hemza , Adel et Rabeh .

*Et mes sœurs : **SOUAAD ET MADIHA***

A toute ma famille et à la famille de mon mari, sans exception

*A mes amies : **Chemchone , Youssra ,Chahinez ,Somia et khawla***

À tout les étudiants de sciences et Technologies

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

A Moi-même.

KENZA FERCHANI

Table de matière

Remerciement	
Dédicaces	
Table de matière	
Liste d'abréviation	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction Générale	02
Chapitre I : Les capteurs chimiques et les biocapteurs	04
I.1. Les capteurs chimiques	04
I.1.1. Définition	04
I.1.2. Grandeurs d'influence	04
I.1.3. Constituants d'un capteur	04
I.1.4. classification des capteurs	05
I.1.4.1. Capteurs passifs	05
I.1.4.2. Capteurs actifs	05
I.1.5. Caractéristiques métrologiques du capteur	06
I.1.6. Domaines d'application du capteur	07
I.2. Les biocapteurs	07

I.2.1. Historique des biocapteurs	07
I.2.2. Définition et principe de fonctionnement d'un biocapteur	08
I.2.3. Classification : les différents types de biocapteurs	09
I.2.4. Méthodes d'immobilisation	12
I.2.4.1. Adsorption	12
I.2.4.2. L'inclusion ou piégeage	12
I.2.4.3. Couplage covalent	13
I.2.4.4. La réticulation	13
I.2.4.5. Confinement	13
I.2.4.6. Technique de Langmuir-Blodgett	14
I.2.5. Caractéristiques des biocapteurs	14
I.2.6. Domaines typiques d'application des biocapteurs	15
I.2. Conclusion	16
Chapitre II : Les techniques électrochimiques	18
II.1. Les méthodes électrochimiques d'analyse	18
II.1.1. Voltampérométrie	18
II.1.1.1. Principe de fonctionnement	18
II.1.1.2. La voltampérométrie cyclique	19
II.1.1.3. Voltampérométrie impulsionnelle différentielle	20
II.1.2. Voltampérométrie à signaux carrés	20
II.2. Conclusion	22

Chapitre III : la partie Expérimentale		24
III.1.	Les polymères conducteurs	24
III.1.1.	La synthèse électrochimique de polymère conducteur	24
III.2.	La poly-aniline	25
III.2.1.	Historique	25
III.2.2.	La synthèse électrochimique de poly-aniline	26
III.3.	L'acide urique	26
III.3.1.	Structure chimique	26
III.3.2.	Propriété chimique	26
III.4.	Noir Eriochrome	27
III.4.1.	Définition	27
III.5.	Dispositif électrochimique	27
III.5.1.	Cellule électrochimique	28
III.6.	Produits chimiques et biologiques utilisés	30
III.6.1.	Acide urique	30
III.6.2.	Protocole de nettoyage de l'électrode de travail	31
III.7.	Fonctionnalisation de l'électrode de carbone vitreux	33
III.7.1.	Electrodéposition du polymère	33
III.7.2.	Caractérisation par voltamétrie cyclique	34
III.7.3.	Principe d'électro polymérisation	34
III.8.	Réponse électrochimique du capteur vis-à-vis d'acide urique	36

Conclusion Générale	39
Référence bibliographie	
Résumé	

Abréviation :

- ADN:** Acide Désoxyribonucléique.
- EIS :** Electrochemical impédance spectroscopy.
- ENH :** Electrode normal à hydrogène.
- FRET:** Förster ou Fluorescent Resonance Energy Transfer.
- IUPAC:** International Union for Pure and Applied Chemistry.
- LCIP** Laboratoire de capteurs d'Instrumentations et Procédés.
- CV** La voltampérométrie cyclique
- DPV** voltampérométrie impulsionnelle différentielle
- SWV** Square Wave Voltammetry)
- NET** Noir eriochrome.
- PAN** poly aniline.
- PCEI** polymères conducteurs électroniques intrinsèques.
- PPC** Complexe de pré-polymérisation .
- SPR** Surface Plasmon Resonance.
- GCE/A.URIQ/NET/PAN/** électrode de carbon vitreux /acide urique /
noir eriochrome /polyaniline

Liste des tableaux

Chapitre I : les capteurs chimique et des biocapteurs	
Figure I.1.1 : Définition d'un capteur	04
Figure I.2.2 : Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur	09
Figure I.2.3 : Différents types de biorécepteurs et transducteurs	11
Chapitre II : les technique électrochimiques	
Figure II.1.1.1.a : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltampérométrie cyclique	19
Figure II.1.1.1.b : voltampérométrie pour un système réversible	19
Figure II.1.1.2 : La voltamétrie impulsionnelle différentielle. L'appareil enregistre la différence entre le courant mesuré juste avant (en 1) et juste après l'impulsion de mesure (en 2) en fonction du potentiel. La solution analysée contient deux espèces électroactives	20
Figure II.1.2 : Motif de potentiel appliqué à l'électrode pendant une analyse par SWV	21
Chapitre III : la partie expérimentale	
Figure III.1 : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés	24
Figure III.3.2 : structure de l'acide urique	27
Figure III.4.1 : structure chimique de NET (Noir Eriochrome)	27
Figure III.4 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection d'acide urique	28
Figure III.4.1 : cellule électrochimique a trois électrodes	28
Figure III.5.1 : (a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil.	30
Figure III.6.2.a : Voltammogrammes relatifs a l'activation par 20 cycles d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de NaOH (0.5M) a V=50 mV/s.	32
Figure III.6.2.b : Voltammogrammes de l'électrode de carbone vitreux), en milieu contenant 5mM de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$; $v = 50$ mV/s.	32
Figure III.7.1 : Voltammogrammes cycliques successifs d'électrodéposition obtenus avec une électrode de CARBONE VITREUX/NET/PAN dans une solution de H_2SO_4 (0.1M). Vitesse de balayage 50 mV/s	33
Figure III.7.3 : Principe de polymérisation	35

Figure III.8.A: Influence de la concentration d'acide urique sur la reponse du capteur Mesures effectuées dans H ₂ SO ₄ 0.1 M, pH 7.4, a un potentiel de 1.4 V	36
Figure III.8.B : Courbe de calibriration mesures effectuées dans H ₂ SO ₄ 0.1 M, pH 7.4, a un potentiel de 1.4 V	36
Chapitre I : les capteurs chimique et les biocapteurs	
Tableau I.1.4.1 : Les effets utilisés pour réaliser la mesure	05
Tableau I.1.4.2 : L'effet utilisé sur la mesurande pour réalisé la grandeur de sortie	06
Tableau I.2.6 : Domaines d'applications des biocapteurs	15
Chapitre III : la partie expérimentale	
Tableaux III.6.1. : préparation de ferreux.	31
Tableau III.8 : Comparaison de diverses méthodes de détection d'acide urique.	37

Introduction

Introduction :

Depuis plusieurs années, le recours à l'utilisation de capteurs électrochimiques pour la détection d'espèces chimiques ou biologiques en termes qualitatifs et quantitatifs dans le milieu hospitalier, dans l'industrie ou plus généralement dans l'environnement, est en constante évolution. Sur les trente dernières années, l'intérêt s'est principalement porté sur les techniques d'analyse de qualité selon des procédures dont les critères sont de plus en plus ciblés. La sélectivité et la précision des capteurs sont des caractéristiques mises en avant pour détecter au mieux les espèces voulues. Aussi, depuis plusieurs années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. La conductivité de ces matériaux, qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs. Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, les batteries légères, la protection contre la corrosion, les blindages électromagnétiques, etc. Ces polymères conducteurs ont été découverts dans les années 70 par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid [1]. Le laboratoire Capteur, Instrumentations et Procédés (LCIP) s'intéresse depuis quelques années à la modification des électrodes de nature métallique ou semi-conductrice par des macromolécules, des polymères, des biopolymères et des nanomatériaux pour la préparation des capteurs chimiques qui sont dédiés à la détection d'un analyte cible présent en solution [2]. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la mise au point d'un capteur électrochimique pour la détection sélective d'ACIDE URIQUE.

L'acide urique est un produit de la dégradation des protéines qui est éliminé par les urines. L'analyse du taux d'acide urique dans le sang est surtout utile pour le diagnostic de la goutte.

Le travail présenté dans ce manuscrit comporte trois chapitres : Le premier chapitre présente des généralités sur les capteurs et les différents types des biocapteurs et leurs applications.

- Le deuxième chapitre du manuscrit consiste à citer les différentes techniques électrochimiques.
- Le dernier chapitre expose les principaux résultats obtenus au cours du développement d'électrode modifiée pour la détection d'acide urique.

Le manuscrit se terminera par une conclusion générale suivie des perspectives.

Chapitre I: les capteurs chimiques et biocapteurs

I.1. Les capteurs chimiques

I.1.1. Définition

De manière générale, un capteur est un dispositif capable de convertir une grandeur appelée « mesurande » en une grandeur physique mesurable. Un capteur chimique permet de convertir la reconnaissance d'une espèce chimique d'intérêt appelée « cible » ou « analyte », en un signal électrique mesurable (tension, courant ou résistance). [3]

Le capteur se distingue de l'instrument de mesure par le fait qu'il ne s'agit que d'une simple interface entre un processus physique et une information manipulable. Par opposition, l'instrument de mesure est un appareil autonome se suffisant à lui-même, disposant d'un affichage ou d'un système de stockage des données. Le capteur, lui, en est dépourvu. Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en oeuvre est du domaine de l'instrumentation.[4]

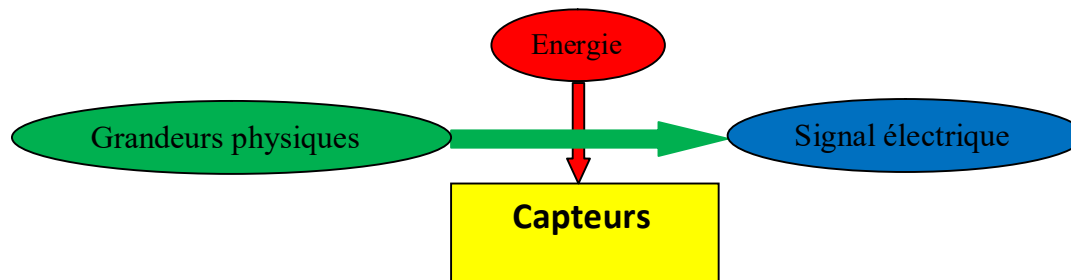


Figure I.1.1: Définition d'un capteur.

I.1.2. Grandeurs d'influence :

Parmi les grandeurs d'influence habituelles on peut citer [5] :

- ✓ La température du milieu dans lequel évolue le capteur.
- ✓ Des grandeurs mécaniques auxquelles est associé le capteur (position, vitesse, accélération, etc.)
- ✓ Des grandeurs chimiques associées au milieu (pH, concentrations en certains ions...).
- ✓ Les champs électromagnétiques et les grandeurs électromagnétiques associées (champ E, B, etc.).
- ✓ Les rayonnements parasites de type nucléaire, X, gamma...
- ✓ La pression de vapeur saturante, etc.

I.1.3. Constituants d'un capteur

Les parties constitutives d'un capteur sont les suivantes:[4]

- ✓ **Le corps d'épreuve:** Est un élément mécanique qui réagit à la grandeur à mesurer, il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre

grandeur physique dite mesurable. Cette grandeur constitue la réaction du corps d'épreuve (Exemple : Membrane, Microlevier, Micropont, Etc...),

- ✓ **L'élément de transduction** : Est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie (Exemple : Condensateur variable, Résistance variable),
- ✓ **Le boîtier** : Est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.
- ✓ **Chaîne de mesure** : C'est une suite d'éléments transducteurs et d'organe de liaison d'un instrument de mesure allant du capteur qui est le premier élément au dispositif d'indication, de stockage ou de traitement qui en est le dernier élément.

I.1.4. Classification des capteurs

les capteurs sont classés en deux grandes familles :(les capteurs passifs , les capteurs actifs), en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie.

I.1.4.1. Capteurs passifs

Le capteur se comporte en sortie comme un dipôle passif qui peut être résistif, capacitif ou inductif. Le tableau ci-dessous résume, en fonction de la mesurande, les effets utilisés pour réaliser la mesure [6].

Tableau I.1.4.1: 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

I.1.4.2. Capteurs actifs

Fonctionnant en générateur, un capteur actif est généralement fondé dans son principe sur un effet physique qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie

propre à la grandeur physique à prélever, énergie thermique, mécanique ou de rayonnement.[7]

Tableau I.1.4.2 : L'effet utilisé sur la mesurande pour réaliser la grandeur de sortie.[8]

Mesurande	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectrique	Tension (thermocouple)
Flux optique	Photoémission	Courant
	Pyroélectricité	Charge
Force, pression	Piézo-électricité	Charge électriques
Position	Effet Hall	Tension
Vitesse, accélération	Induction	Tension

I.1.5. Caractéristiques métrologiques du capteur

Un capteur est caractérisé selon plusieurs critères dont les plus courants sont les suivantes :[9,10,11].

- ✓ **Résolution** : Se définit comme la plus petite valeur de variation du mesurande donnant une lecture significative de la grandeur à mesurer.
- ✓ **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.
- ✓ **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 d'un instrument de mesure par l'accroissement correspondant du signal d'entrée.
- ✓ **Sélectivité** : C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé ou en d'autres termes, d'être le plus insensible aux grandeurs d'influence, grandeurs qui ne font pas l'objet de la mesure, mais qui influent sur la sortie du capteur.
- ✓ **Limite de détection** : C'est la petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable. Qui donnant un signal du bruit de fond.
- ✓ **Domaine de linéarité** : C'est la zone linéaire comprise entre le seuil de détection et le temps de réponse.

- ✓ **Réponse de capteur ou dynamique** : C'est la zone qui représente le domaine de réponse du capteur avant saturation. Cette réponse est fonction de la diffusion des substances impliquées dans la réaction.
- ✓ **Dérive et stabilité** : C'est l'évolution du signal en fonction du temps.
- ✓ **la réversibilité** : C'est l'aptitude que possède un capteur à redonner la même valeur après des fluctuations du mesurande.
- ✓ **Précision, justesse** : Une mesure sera dite juste lorsque les valeurs obtenues au cours de plusieurs déterminations sont très proches. Elle est précise lorsque l'erreur aléatoire est très faible.
- ✓ **Temps de réponse** : Il correspond au temps nécessaire pour que le capteur délivre une certaine proportion de la pleine amplitude du signal.

I.1.6. Domaines d'application du capteur

Les principales applications concernent le contrôle des bioprocédés. Spécialement les capteurs chimiques, ils trouvent, ou trouveront, leur utilité dans les domaines suivants [9] :

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

I.2. Les biocapteurs

I.2.2. Historique des biocapteurs

L'idée de biocapteur est née du besoin d'analyse en temps réel sans traitement préalable de l'échantillon et sans manipulation de produits dangereux [12]. les applications des

biocapteurs sont très larges. Ils concernent non seulement le domaine médical pour le diagnostic [13-14], mais aussi les analyses environnementales [15-17] et l'agroalimentaire [13, 16, 17-18]. Le développement des biocapteurs a débuté dans les années 1960 avec l'introduction des premières électrodes à enzymes. Elles se sont étendues dans les années 1980 par la commercialisation de biocapteurs ampérométriques pour la mesure du glucose et en 1990 dans le domaine médical. Plus de 40 biocapteurs ont été commercialisés pour le diagnostic médical, pour mesurer les paramètres aussi divers que le taux de glucose, taux de cholestérol et certains analytes¹ comme l'urée, les lactates [19]. Ces dernières années, le domaine des biocapteurs a connu un développement remarquable sous la pression de plusieurs facteurs selon les domaines d'application:

- le besoin en capteurs fiables (pharmacie);
- rapidité de mesure (monitoring médical) ;
- la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés;
- la recherche du moindre coût dans le domaine de l'analyse biomédicale environnementale. L'utilisation des techniques de microélectronique dans le domaine des biocapteurs permet en particulier d'envisager des productions massives à faible coût.

Pour le contrôle de la qualité des aliments et produits alimentaires, l'industrie agroalimentaire a de plus en plus besoin de techniques analytiques fiables et peu coûteuses. Ce besoin provient d'une part d'une demande des organismes de régulation mais aussi d'un plus grand intérêt porté par le consommateur à la fiabilité des produits qu'il consomme. La contribution des techniques analytiques devient de plus en plus importante pour le contrôle des matières premières, la vérification du contenu des produits, l'évaluation de leur fraîcheur et aussi la détection des contaminants. Plusieurs de ces techniques reposent le plus souvent sur des approches conventionnelles de mise en culture et d'enrichissement préalable. Ceci conduit à un procédé long, coûteux et ne permet pas une intervention rapide dans la chaîne alimentaire.

Les techniques alternatives comme les biocapteurs qui allient un élément biologique sélectif (anticorps, enzyme ...) à un transducteur permettent de quantifier rapidement certains constituants des matrices alimentaires et jouent ainsi un rôle prépondérant dans le contrôle de la qualité des aliments. Leur caractère compact, leur grande spécificité, leur sensibilité et leur caractère portatif font d'eux une des meilleures alternatives aux techniques existantes.[20]

1.2.2. Définition et principe de fonctionnement d'un biocapteur

D'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), un biocapteur est défini comme un dispositif intégré fournissant des informations spécifiques quantitatives ou semi quantitatives par le biais d'un élément de reconnaissance d'origine biologique en contact direct avec un élément de transduction. Le concept biocapteur regroupe tout dispositif de mesure défini par un couple de ligands biologiques sélectifs liés à un transducteur qui transforme un phénomène biochimique en un signal mesurable [21]. Leur caractère compact, leur grande spécificité, leur sensibilité et leur portabilité sont autant de raisons permettant de penser qu'ils pourraient, à long terme, supplanter les techniques analytiques existantes.[22]

Le principe de fonctionnement d'un biocapteur est présenté dans la Figure I.2.2 .Le biorécepteur qui est un élément biologique sélectif (anticorps, enzymes, cellules, ADN, organites cellulaires, tissus...) catalyse des réactions biochimiques ou interfère avec des structures complémentaires permettant d'avoir des changements de propriétés physiques ou chimiques transformés en signaux électriques mesurables par le transducteur. [23]

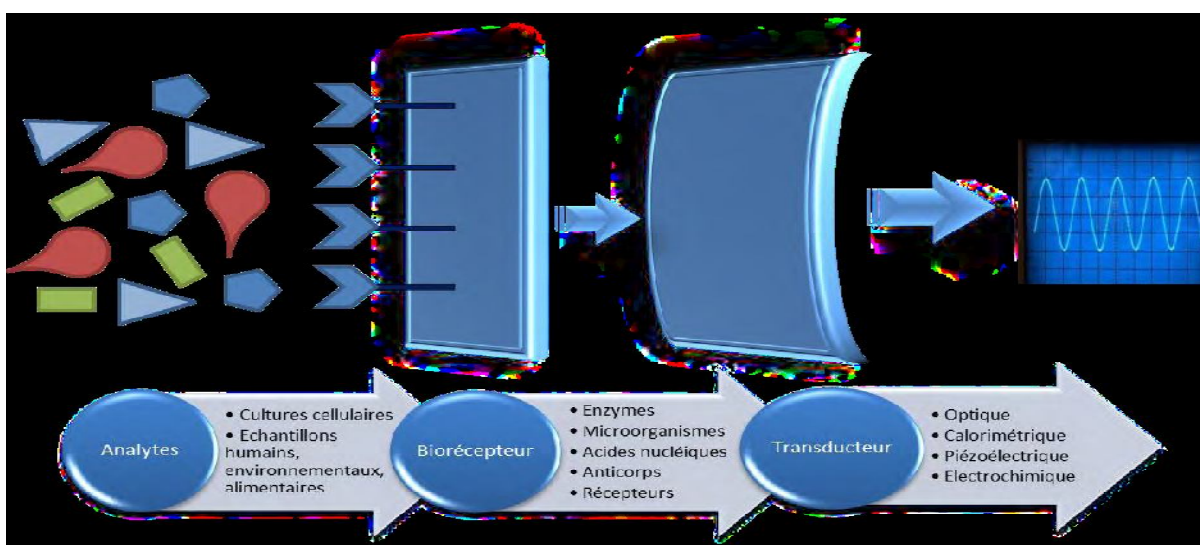


Figure I.2.2: Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur [24]

1.2.3. Classification : les différents types de biocapteurs

Les biocapteurs a été classés en trois groupes en fonction de la nature de leur récepteur [25] :

- **Groupe micro-organisme** : Ce groupe comprend les biocapteurs microbiens ou cellulaires ou encore tissulaires (utilisant des membranes ou des organites cellulaires). Précisons que, dans ce cas, la cellule se comporte à la fois comme récepteur et transducteur [26]

- **Groupe catalytique basé sur l'emploi d'enzymes** : Les plus couramment utilisées étant les oxydoréductases, les polyphénol-oxydases, les peroxydases ou les aminooxydases.
- **Groupe basé sur la bioaffinité entre molécules** : Anticorps/antigènes, entre acides nucléiques, entre les hormones et leur récepteur... Ce groupe comprend donc les immunocapteurs et les biocapteurs à ADN.

La nature biologique du biorécepteur implique la présence d'eau. Ceci explique la relative abondance des biocapteurs développés pour cette matrice par rapport à ceux qui concernent l'air ou les sols. La plupart des biocapteurs qui ont été développés pour une mesure dans l'air, à une exception près, fonctionnent en fait à l'interface air/eau. Quant à la matrice sol ou solides pollués, une étape d'extraction des molécules polluantes est la plupart du temps nécessaire [27].

On peut classer également les biocapteurs en fonction de la nature du signal émis par le récepteur et capté par le transducteur [25] :

❖ **Biocapteurs électrochimiques** : (ampérométrie, potentiométrie, conductométrie et impédimétrie). Un biocapteur électrochimique définit comme un appareil dans lequel le récepteur est intégré dans ou intimement associé à une électrode [28]. C'est la raison pour laquelle ils se prêtent particulièrement bien à la miniaturisation et donc à la conception d'appareils destinés à un usage sur site [29].

Deux techniques sont fréquemment utilisées :

- la voltamétrie à onde carrée (SWV pour Square Wave Voltammetry)
- la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS pour Electrochemical impedance spectroscopy).

La sensibilité, la spécificité et la stabilité du biocapteur est fonction de la méthode d'immobilisation du biorécepteur à la surface du transducteur, en particulier du type de liaisons mises en oeuvre : adsorption, encapsulation, liaison covalente, liaison ionique, polaire, hydrogène ou interaction hydrophobe (constitution d'une ou 2 couches auto-assemblées de lipides). Autant d'éléments qui introduisent une grande diversité [30].

❖ **Biocapteurs optiques** : Le signal émis est un faisceau lumineux. Plusieurs types de biocapteurs optiques peuvent être distingués en fonction des propriétés physiques du faisceau lumineux exploitées : absorption lumineuse, fluorescence/phosphorescence, bio/chemiluminescence, réflectance, réfraction, diffusion Raman. Les techniques optiques mobilisées sont les fibres optiques, les guides d'ondes optiques, la

résonance plasmonique desurface (SPR pour Surface Plasmon Resonance) ou encore le transfert d'énergie entre molécules fluorescentes (FRET pour Förster ou Fluorescent Resonance Energy Transfer).

❖ **Biocapteurs magnétiques** : Ils sont capables de détecter un effet de magnétorésistance, généralement induit par la présence de micro ou nano particules.

❖ **Biocapteurs thermiques ou calorimétriques** : C'est le changement de température induit par la présence de la molécule cible qui entraîne un changement de la résistance du transducteur

❖ **Biocapteurs mécaniques** : Ils sont capables de mesurer le changement de fréquence de résonance d'un cristal induit par son changement de masse. Ce changement de masse se produit lorsque la molécule cible se lie à la surface sensible, elle-même déposée à la surface du cristal. Ce changement de fréquence peut être mesuré par :

- une microbalance de cristal de quartz ;
- un appareil mesurant les ondes acoustiques de surface.

Selon [31] la classification des biocapteurs est réalisée à la fois en fonction de la nature du transducteur et de celle du récepteur (enzyme, anticorps, cellule entière, acide nucléique).

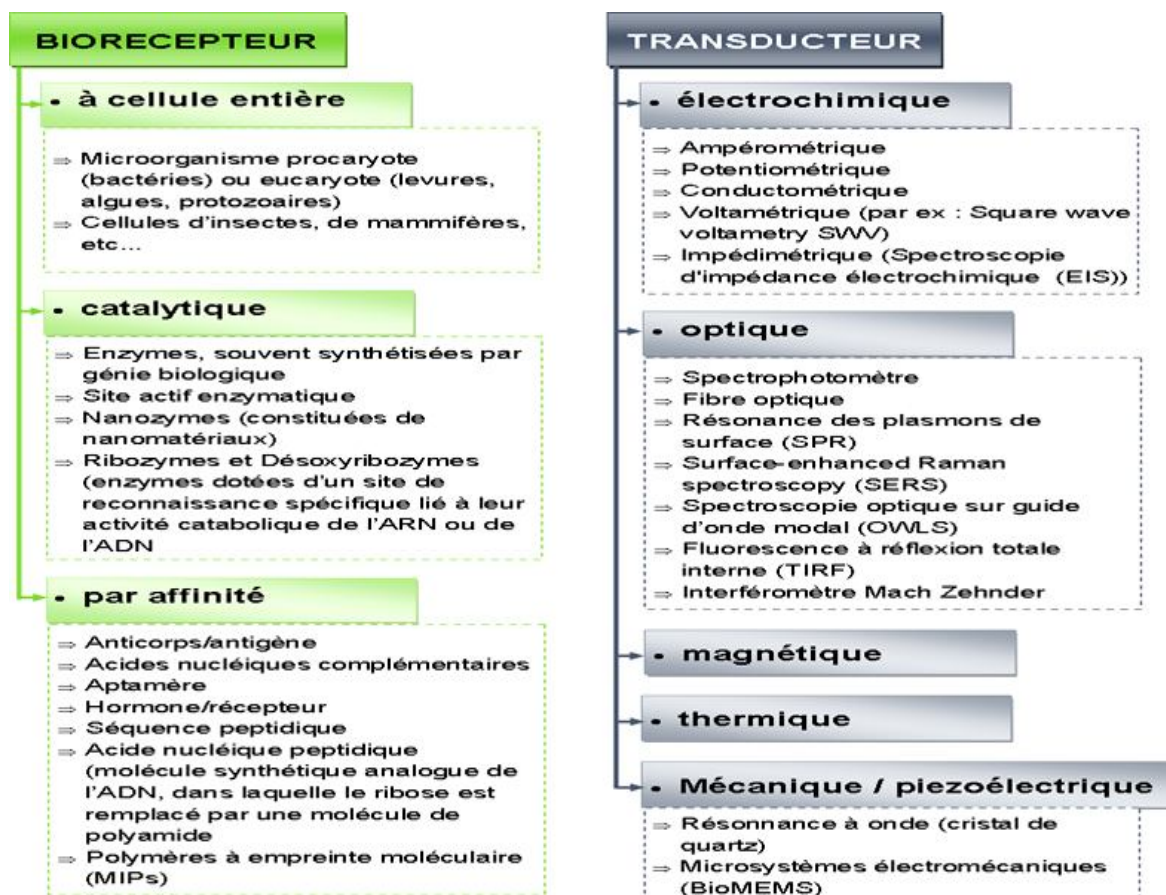


Figure I.2.3 : Différents types de biorécepteurs et transducteurs [25].

I.2.4. Méthodes d'immobilisation

L'immobilisation du biorécepteur constitue un des points critiques de la réalisation des biocapteurs. Elle peut influencer aussi bien la stabilité opérationnelle, la durée de conservation, le temps de récupération, la sensibilité, la gamme linéaire ainsi que l'accessibilité au biocapteur et sa réactivité. Ainsi, il est très important de choisir un procédé d'immobilisation qui préserve le plus possible l'activité, la conformation tridimensionnelle de l'enzyme, spécialement au niveau de son site actif et qui assure la libre diffusion du substrat et du produit de réaction à travers la couche sensible. [32]

Les techniques d'immobilisation peuvent être divisées en six classes principales [33].

I.2.4.1. Adsorption

L'immobilisation par adsorption à un support insoluble représente une méthode très douce d'immobilisation. Cette technique a surtout été utilisée pour l'immobilisation d'enzymes.

Le procédé consiste à mélanger ensemble l'enzyme et le matériau servant de support dans des conditions appropriées. Après un certain temps d'incubation, la partie insoluble est séparée de la partie soluble par centrifugation ou filtration. L'inconvénient principal de cette méthode est que l'enzyme n'est pas fermement liée au support. Par exemple, l'adsorption des enzymes sur une matrice insoluble tel que du DEAE-sephadex est principalement due à de multiples liaisons salines. Des changements des conditions expérimentales telles que le pH, la concentration ionique, la température et le type de solvant peuvent causer la désorption de l'enzyme du support en affectant ces liaisons [34].

I.2.4.2. L'inclusion ou piégeage

la méthode d'inclusion consiste à incorporer l'enzyme dans un gel insoluble. Ce gel peut être constitué d'une matrice organique (polymère) [35, 36] ou inorganique (argiles) [37]. Dans les deux cas, l'enzyme est mélangée au matériau, puis déposée à la surface d'un biocapteur sous certaines conditions. L'enzyme se trouve piégée mécaniquement à l'intérieur des matrices polymériques ou inorganiques. La maille de la matrice assure de manière purement physique la rétention de l'enzyme tout en permettant la diffusion du substrat jusqu'au site actif de l'enzyme grâce à une porosité du gel suffisante. Toutefois, cette technique est parfois limitée par la taille des pores du gel qui favorise le relargage des enzymes de faible poids moléculaire. L'activité de l'enzyme est dépendante du

microenvironnement local de l'enzyme immobilisée (pH, force ionique, diffusion moléculaire, etc.) [38].

I.2.4.3. Couplage covalent

Cette méthode d'immobilisation est réalisée par la formation de liaisons fortes entre l'espèce biologique et la surface solide à travers des groupements fonctionnels tels que les groupements carboxylique (-COOH), amine (-NH₂), hydroxyle (-OH) ou thiol (-SH) à la surface solide. Ces groupements sont peu réactifs chimiquement et il convient de les activer pour qu'ils réagissent dans des conditions douces avec des groupements fonctionnels de l'enzyme. Les principaux agents d'activation sont les carbodiimides et le bromure de cyanogène. Cette technique d'immobilisation est particulièrement intéressante car les contraintes diffusionnelles sont limitées et le relargage de l'élément biologique pratiquement impossible. Néanmoins, les molécules permettant ces liaisons covalentes sont toxiques et peuvent parfois dénaturer la biomolécule. [31]

I.2.4.4. La réticulation

La réticulation des biomolécules à la surface d'un support solide ou à d'autres biomolécules par l'utilisation d'un agent de réticulation augmente la stabilité du biocapteur. Parmi les agents polyfonctionnels, le glutaraldéhyde qui est le plus souvent utilisé sous sa forme liquide ou vapeurs [39-40]. Cette méthode de couplage est basée sur la réaction des groupements fonctionnels de l'agent réticulant avec les groupements amine des enzymes pour former des pontages covalents (cross-linking) "enzyme-enzyme". Cependant, on distingue deux modes de réticulation des biomolécules ; soit entre elles, soit en faisant intervenir d'autres protéines inactives. Le couplage enzyme-enzyme aboutit à des biocapteurs stables mais les biomolécules immobilisées de cette manière perdent une partie de leurs activités du fait de la rigidification de la structure tridimensionnelle. Pour remédier à ce problème, une nouvelle stratégie consiste à co-réticuler, par exemple, l'enzyme (E) avec une autre protéine inactive (P) telle que l'albumine. L'introduction de cette protéine améliore la répartition des masses des différentes protéines et permet une meilleure maîtrise de l'activité enzymatique sans altérer les propriétés mécaniques des membranes obtenues. [41]

I.2.4.5. Confinement

Il est également envisageable de conserver l'élément sensible près de la surface du capteur sans toutefois le lier physiquement à cette même surface. Il s'agit de la technique de confinement. Dans ce cas, le biorécepteur, qui va rester libre en solution à l'intérieur d'un compartiment fermé par une membrane sélective et semi-perméable, conserve une activité

maximale. Cette technique, bien qu'offrant en théorie d'excellents résultats est très peu utilisée du fait de la complexité et du coût de sa mise en oeuvre.[25]

I.2.4.6. Technique de Langmuir-Blodgett

Cette technique consiste à emprisonner des molécules d'enzyme entre deux monocouches de composé amphiphile (tensio –actifs) grâce à la force électrostatique. Les films sont constitués d'une à plusieurs monocouches assemblées en un arrangement ordonné de molécules amphiphiles. Ces films ordonnés créent une matrice inerte dans laquelle, l'enzyme peut être immobilisée. Cette méthode est une technique douce pour l'immobilisation d'enzyme ; elle permet de contrôler les édifices moléculaires mais des problèmes de stabilité peuvent être constatés (durée de vie de seulement quelques jours) [42].

I.2.5. Caractéristiques des biocapteurs

Les caractéristiques d'un biocapteur sont généralement basées sur quatre critères [43] : spécificité, stabilité du biorécepteur, réutilisation et seuil de détection.

- **Spécificité** : La spécificité est apportée par le biorécepteur, le plus souvent une enzyme. La spécificité est une propriété inhérente d'une enzyme et ne peut pratiquement pas être modulée. Certaines enzymes ont une spécificité très étroite

Exemple 1 : le cas de glucose oxydase qui ne reconnaît que le β -D-glucose.

Exemple 2 : d'autres ont une spécificité plus large comme les phosphatases (acides ou alcalines) qui catalyseront l'hydrolyse de pratiquement tous les monoesters phosphoriques naturels ou synthétiques.

- **Stabilité** : La stabilité c'est-à-dire l'aptitude à maintenir l'activité catalytique au cours du temps, est également une propriété inhérente d'une enzyme donnée. Cependant, certains paramètres expérimentalement contrôlables comme le pH, la nature du tampon ou la température, influent sur la stabilité.

Exemple : la glucose oxydase est une enzyme particulièrement stable qui peut supporter de rester à température ambiante pendant plusieurs jours sans perte notable d'activité.

- **Réutilisation** : La réutilisation de l'élément sensible du biocapteur est rendue possible par le fait même de l'immobilisation. Selon le type d'application envisagée (analyse au coup par coup, en continu, capteur d'alerte) et la cadence d'analyse désirée, cet avantage sera exploité ou non.
- **Seuil de détection** : Le seuil de détection n'est pas forcément le paramètre le plus déterminant. Il est souvent plus important de considérer la gamme dynamique de

mesure qui permettra d'apprécier l'adéquation entre les performances du biocapteur et les exigences de l'utilisateur.

Exemple : un biocapteur à éthanol pour le suivi de fermentations alcooliques ne nécessite pas un seuil bas dans la mesure où les échantillons à doser auront une teneur en alcool comprise entre 0.08 et 2 mol.l⁻¹.

La limite de détection ainsi que la gamme dynamique de mesure dépendent à la fois des propriétés intrinsèques du biorécepteur (caractéristiques cinétiques pour une enzyme, constante d'affinité pour un anticorps) mais également du type de détection associée à la reconnaissance moléculaire. Cependant, on peut citer quelques valeurs moyennes de limite de détection :

- ✓ 0.1 mol.l⁻¹ pour de nombreuses électrodes enzymatiques.
- ✓ 1 mol.l⁻¹ pour les thermistances à enzymes.
- ✓ 10 mol.l⁻¹ pour les biocapteurs optiques à détection de fluorescence.
- ✓ 0.1 mol.l⁻¹ pour les biocapteurs optiques à détection de chimiluminescence.
- ✓ 0.1 mol.l⁻¹ pour les biocapteurs optiques à détection de bioluminescence.té ou non.

I.2.6. Domaines typiques d'application des biocapteurs

Les principales applications sont les bioprocédés , et ne peut ignorer les deux grands domaines d'applications qui sont l'analyse médicale et l'environnement (Tableau I.2.1) [43].

Tableau I.2.6 : Domaines d'applications des biocapteurs [44].

Domaine d'application	Types de biocapteur	Utilisation
Agroalimentaire	Optique	- quantification des divers acides - détection des contaminants (pathogènes, pesticides)
Station d'épuration	Ampérométrique	- mesure des métaux lourds - mesure de polluants organiques
Santé	Ampérométrique	- estimation du glucose, cholestérol - détection de l'éthanol dans le sang humain - traitement de la maladie d'Alzheimer
Environnement	Potentiométrique	- détection des composés toxiques

I.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes de mise en œuvre et de fonctionnement de quelques capteurs biologiques et chimiques. Ainsi ce chapitre nous a permis de définir principalement les différents types des capteurs chimiques et biologiques et leurs caractéristiques métrologiques.

Chapitr II: les techniques électrochimiques

II. Les techniques électrochimiques :

Afin de rivaliser avec les méthodes analytiques les plus sensibles, l'électrochimie s'est dotée de techniques modernes comme la voltampérométrie et l'ampérométrie. Nous allons dans cette partie, nous limiter à la présentation de techniques voltampérométrique, Création d'un capteur électrochimique par la technique de l'empreinte moléculaire.

II.1. Les méthodes électrochimiques d'analyse :

L'électrochimie est définie comme la discipline qui a pour objet l'étude des interfaces entre des conducteurs électroniques (métaux, polymères conducteurs, etc) et des conducteurs ioniques (solutions électrolytiques, sels fondus, électrolytes solides, etc). Il est traditionnel de la présenter en deux parties. La première partie traite des mesures concernant l'interface à l'équilibre ou dans des situations dynamiques excluant tout transfert électronique. La seconde partie concerne la réalisation et l'étude du transfert électronique hétérogène à l'interface. Dans les deux cas l'interface porte le nom d'électrode [45].

D'autre part l'analyse électrochimique est très utile dans de nombreuses applications, notamment l'étude du comportement des neurotransmetteurs et des réactions de polymérisation. L'électrochimie diffère de la spectroscopie car les techniques électrochimiques analysent un ensemble différent de paramètres [46].

II.1.1. Voltampérométrie :

II.1.1.1. Principe de fonctionnement

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode.

Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [47].

II.1.1.2. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est une méthode électrochimique basée sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode. Elle est considérée comme la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réaction ou comme technique analytique. Le principe de la technique consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre deux limites : le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f , par un balayage aller-retour schématisé sur la figure II.1:

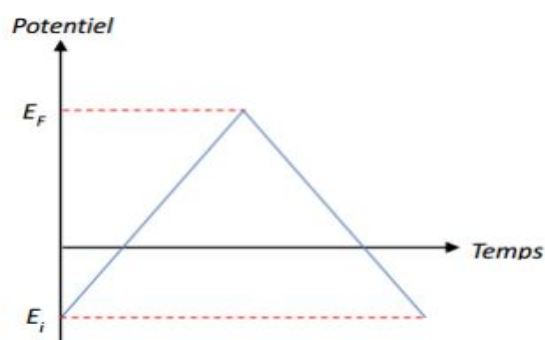


Figure II.1.1.1.a : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltampérométrie cyclique .

Le voltammogramme obtenu (courbe intensité-potentiel) est caractérisé par plusieurs paramètres [48]

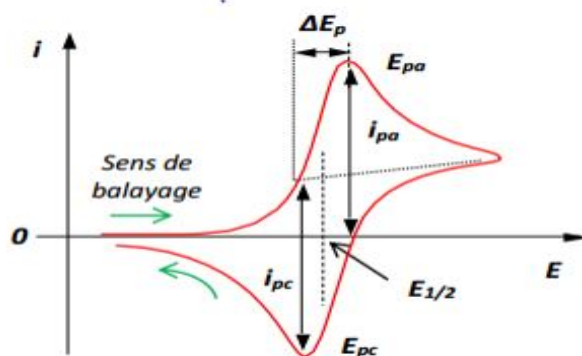


Figure II.1.1.b: Voltampérométrie pour un système réversible

Avec :

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

$E_{1/2}$: Potentiel de mi-vague.

i_{pa} , i_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel du pic anodique et cathodique.

L'analyse classique de ces courbes permet d'évaluer certaines caractéristiques du système étudié. Dans le cas par exemple d'un transfert électronique réversible ou quasi réversible et d'une limitation de la réaction par la diffusion des ions en solution, l'intensité du pic i_p est alors directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage [49].

II.1.1.3. Voltampérométrie impulsionnelle différentielle

Le principe de la voltampérométrie impulsionnelle différentielle (DPV) est de superposer des impulsions d'amplitude constante à une tension continue qui varie linéairement avec le temps. Une impulsion rectangulaire d'amplitude E et de durée t est superposée sur chaque marche de hauteur E_s et de durée t_1 , d'un escalier de potentiel. L'impulsion aboutit à la fin de la marche de l'escalier est $t_1 > t$.

Le courant résultant comporte, outre la composante faradique continue, une composante capacitive qui diminue rapidement et une composante faradique due à l'impulsion. Le courant est mesuré deux fois, avant et à la fin de l'impulsion ce qui permet d'éliminer le courant capacitive

Le voltamogramme est construit en portant la différence $I = I(2) - I(1)$, des courants échantillonnés à la fin de l'impulsion (2) et juste avant l'impulsion $I(1)$ en fonction du potentiel E de la marche de l'escalier de potentiel (**figure II.1.1.2**) [50-51].

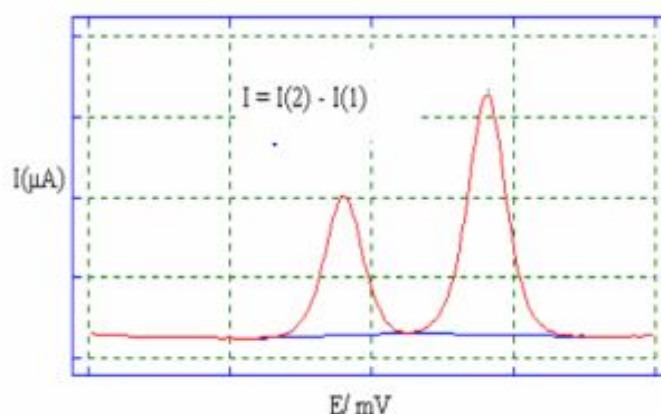


Figure II.1.1.2: La voltamétrie impulsionnelle différentielle. L'appareil enregistre la différence entre le courant mesuré juste avant (en 1) et juste après l'impulsion de mesure (en 2) en fonction du potentiel. La solution analysée contient deux espèces électroactives.

II.2.2. Voltampérométrie à signaux carrés

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carré d'amplitude $\Delta E = 50$ mV et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50$ à 200 Hz), et de

hauteur $|\Delta E_s|$ (de l'ordre de 5 mV), avec une rampe en escalier. Le signal mesuré est la différence Δi entre les courants mesurés à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée. Le principal avantage de la SWV, par rapport à la DPV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement $v = 400$ à 1600 mV/s, et ainsi d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport i_f / i_c mais également par la réduction du temps de mesure [52,53].

tel qu'il peut être défini comme (SWV : Square Wave Voltammetry) une technique électrochimique basée sur la combinaison d'un saut de potentiel, de hauteur ΔE_p , et de durée ΔT , à une onde carrée symétrique d'amplitude $|\Delta E_s|$ et de durée $2\Delta T$ en phase avec la fréquence des sauts de potentiel comme le montre la figure II.1.2.

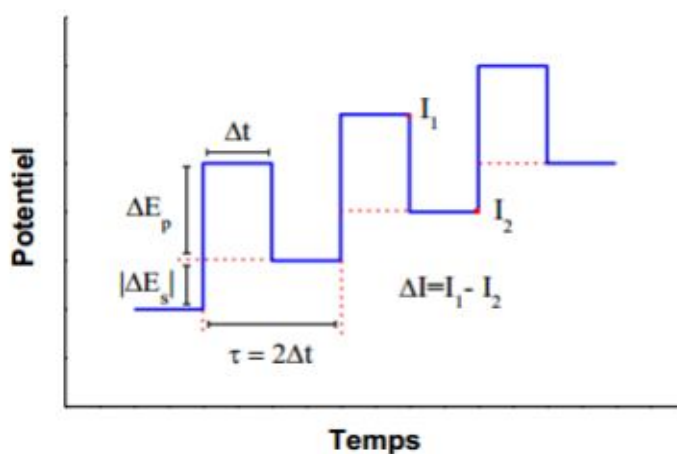


Figure II.1.2: Motif de potentiel appliqué à l'électrode pendant une analyse par SWV

Le courant est mesuré au cours des dernières microsecondes de chaque impulsion, la différence entre le courant mesuré sur deux impulsions successives est enregistrée comme une réponse nette $(\Delta I = I_1 - I_2)$ [53].

Le principal avantage de la SWV, par rapport à la DPV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées et ainsi d'améliorer la sensibilité par la réduction du temps de mesure [54].

II.2. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté des généralités sur les capteurs contient les différents types de capteur avec les méthodes courant d'analyse concernant quelques rappelles électrochimique.

Chapitre III :

partie expérimentale

III. La partie pratique:

III.1. Les polymères conducteurs :

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

Vers les années 1970, d'excellentes propriétés de conductivité dans certains polymères sont découvertes, alors que facilement synthétisables par voie électrochimique tels que le poly-thiophène, le poly-pyrrole ou encore la poly-aniline a considérablement accru le champ d'application de ces matériaux. , ce qui permet le développement d'une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) [55].

Cette classe de polymères conducteurs prend une importance croissante, Dès lors, de nombreux polymères conjugués alliant une conductivité électrique élevée et une bonne stabilité ont été décrits. Ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, matières actives de stockage d'énergie, (bio)capteurs, revêtements anticorrosion, etc.

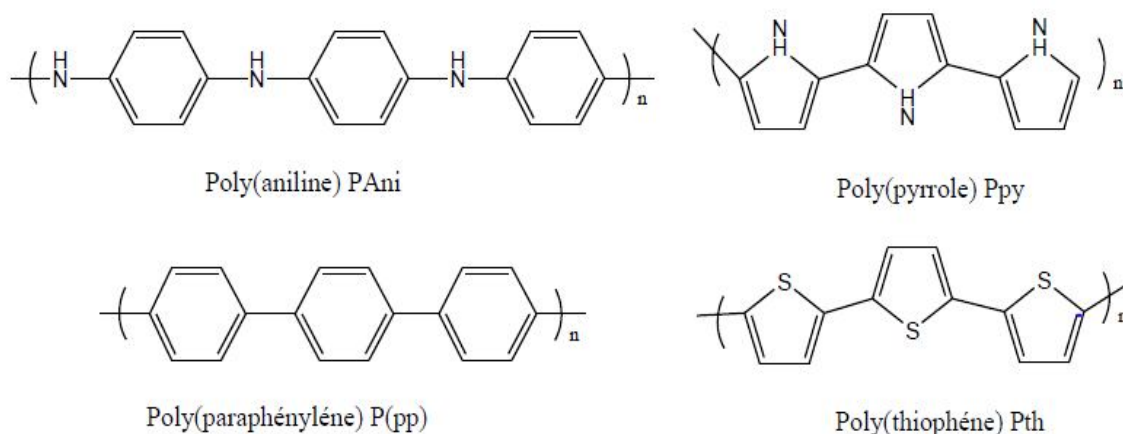


Figure III.1 : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés

III.1.1. La synthèse électrochimique de polymère conducteur

L'électro-polymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [56-57]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être polymérisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié s'oxyde pour produire un radical cationique qui réagit avec les autres radicaux pour former un polymère. La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymère à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des

électrodes d'or, platine et de carbone vitreux. Les films de polymère ainsi obtenus par électro-polymérisation sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants:

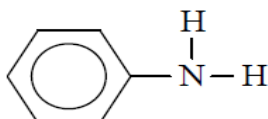
- Relative facilitée de mise en œuvre
- Obtention de films d'épaisseur et de structure contrôlées et reproductibles .
- Réactions secondaires minimales, grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films.
- Adhérence et homogénéité des films greffée.
- Possibilité d'étude de la croissance et caractérisation des films in situ par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvano-statique (courant constant) ; le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le balayage de potentiel. Dans le cas de la poly-aniline, le monomère est dissous en milieu acide.

III.2. La poly-aniline

III.2.1. Historique

La poly-aniline est connue depuis 1835 sous forme d'aniline noire, terme utilisé pour tout produit obtenu par oxydation de l'aniline [58]. La synthèse de la poly-aniline (PANi) remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby l'obtient pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode [59]. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANi, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANi. Néanmoins, c'est en 1986 que MacDiarmid décrivit la PANi comme un nouveau polymère conducteur. Le prix Nobel de Chimie 2000 a été décerné à MacDiarmid et col, pour leurs travaux sur ces matériaux [60].



Formule chimique de monomère :

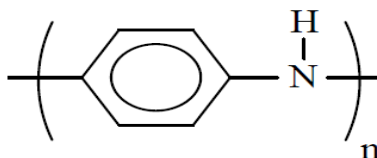
La formule du monomère aniline est $C_6 H_7 N$.

➤ **Structure de la poly-aniline :**

Pour la poly-aniline, on écrit $-(C_6H_5N)_n-$, si l'on a n motifs monomères

La structure simplifiée de la PANi est la suivante :

III.2.2. La synthèse électrochimique de poly-aniline



La synthèse par voie électrochimique permet un contrôle fin des étapes d'initiation et terminaison et procède stoechiométriquement du point de vue électrochimique [61]. En plus ; les réactions électrochimiques sont souvent plus propres que les procédés chimiques, les méthodes généralement utilisées pour ce mode de synthèse sont de plusieurs types :

- Intensio-statique (ou à courant constant) : classiquement une valeur de densité de courant adéquate sur une électrode de platine.
- Potentio-statique (ou à potentiel constant) : ceci conduit généralement à des dépôts poudreux, peu adhérents à l'électrode.
- Balayages en potentiel (cycles) : cette technique donne un polymère fortement adhérent à la surface de l'électrode. Des films épais et pelables peuvent être fabriqués. Ils sont conducteurs électriques [62].

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

III.3. L'acide urique :

III.3.1. Structure chimique

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

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

III.3.2. Propriété chimique

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

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

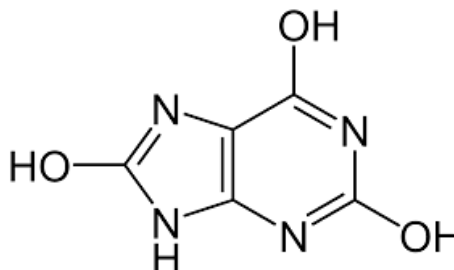


Figure III.3.2 : structure de l'acide urique

III.4. Noir Eriochrome

III.4.1. Définition

Le Noir eriochrome T (NET) ou eriochrome black T (EBT) est utilisé lors des titrages d'ions métalliques en solution par complexation (par exemple pour déterminer la dureté de l'eau. Dans sa forme protonée), et en chimie analytique, cet indicateur est bleu. Il passe au rouge quand il forme un complexe avec le calcium, le magnésium ou d'autres ions métalliques [63].

Sa formule chimique [64]. est la suivante : $\text{H O C}_{10} \text{H}_6 \text{N}=\text{N C}_{10} \text{H}_4 (\text{OH}) (\text{NO}_2) \text{SO}_3\text{Na}$, et leur structure est :

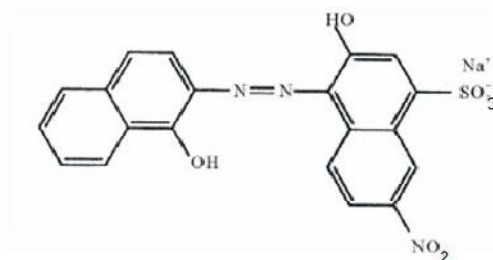


Figure III.4.1 : structure chimique de NET (Noir Eriochrome)

III.5. Dispositif électrochimique

Le montage expérimental que nous avons utilisés (Figure III.4) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ301, Radiometer Analytical) piloté par un ordinateur qui enregistre les données. La température de l'électrolyte est contrôlée pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostat.



Figure III.4 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection d'acide urique.

III.5.1. Cellule électrochimique

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

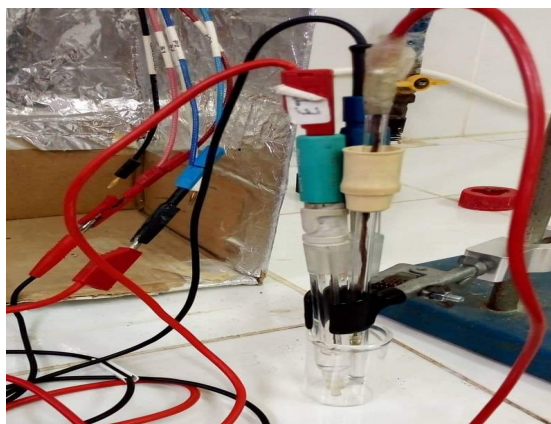


Figure III.4.1 : cellule électrochimique a trois électrodes Un système à trois électrodes

a. L'électrode de référence:

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Les valeurs de potentiel de référence E_{ref} par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales à 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl sat.) et à 0,197V pour celle au chlorure d'argent (KCl sat.) à 25 °C. Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante: $(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ESC} + (-0,042)$, les potentiels étant exprimés en volt.

b. La contre électrode ou électrode auxiliaire:

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, ce montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes. Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail. Est un fil de platine de 1mm de diamètre, permettant au courant de traverser la cellule.

Électrode auxiliaire**Electrode de référence****c. L'électrode de travail:**

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible. Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents, tel que :

- ✓ Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages) ;
- ✓ Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple) ;
- ✓ Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemple.

L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser.

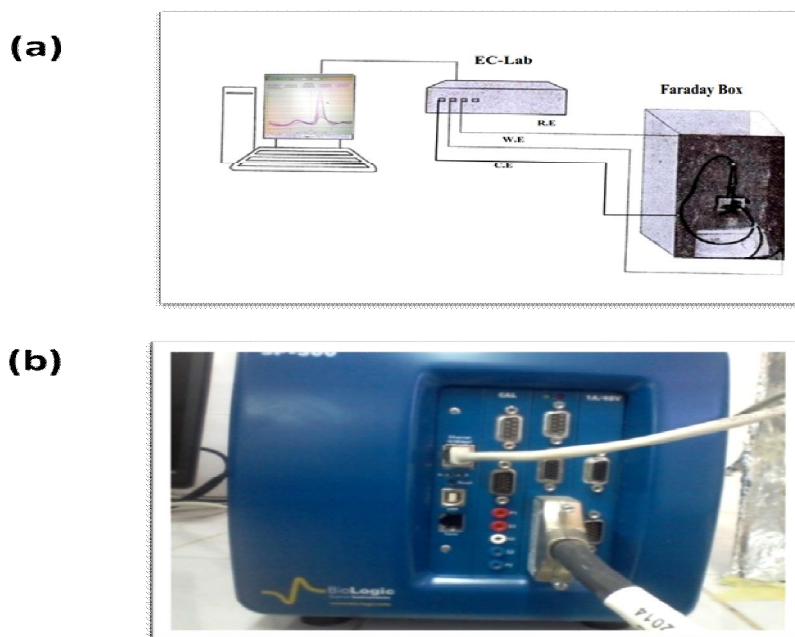


Figure III.5.1 : (a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab),

(b) photographie de l'appareil.

III.6. Produits chimiques et biologiques utilisés

III.6.1. ACIDE urique

Préparation de la solution tampon

Préparation de 0,1 M de phosphate de potassium à 25°C

pH	Preparation of 0.1 M Potassium Phosphate Buffer at 25 °C	
	VOLUME OF 1 M K_2HPO_4 (ml)	VOLUME OF 1 M KH_2PO_4 (ml)
5.8	8.5	91.5
6.0	13.2	86.8
6.2	19.2	80.8
6.4	27.8	72.2
6.6	38.1	61.9
6.8	49.7	50.3
7.0	61.5	38.5
7.2	71.7	28.3
7.4	80.2	19.8
7.6	86.6	13.4
7.8	90.8	9.2
8.0	94.0	6.0

✓ Préparation de solution ferreux

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

Tableaux III.6.1. : Préparation de ferreux.

✓ Préparation des échantillons :

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

III.6.2. Protocole de nettoyage de l'électrode de travail

La propreté du milieu ainsi que le matériel utilise est une étape préliminaire pour réussir les manipulations. Après la fermeture de la cellule électrochimique avec du para film, une solution d'acide acétique est versée dans la cellule pour la nettoyer. Pour l'électrode de travail, le nettoyage se fait en deux étapes ; lavée puis traitée dans l'éthanol pendant 10 min sous ultrasons. Dans une deuxième étape, l'électrode est nettoyée par une solution de NaOH (0.1 M) par voltammetrie cyclique a 50 mV/s et un balayage de potentiel de -1 a 1 V par rapport a une électrode de référence Ag/AgCl. L'électro-polissage de l'électrode est réalise jusqu'a l'obtention de voltamogrammes superposables (**Figure III.6.a**). Après ce traitement, l'électrode est rincée abondamment a l'eau puis séchée.

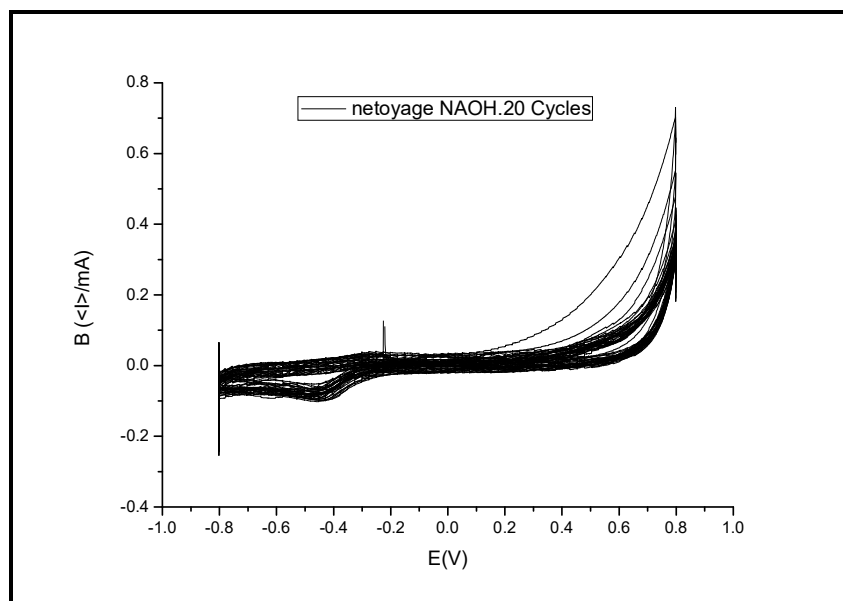


Figure III.6.2 .a: Voltammogrammes relatifs a l'activation par 20 cycles d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de NaOH (0.5M) a $V=50$ mV/s.

La Figure III.6.2.b : présente un exemple de voltammogrammes au cours de nettoyage de l'électrode de carbone vitreux. Une amélioration des intensités des pics anodiques et cathodiques et une diminution de la différence de potentiel sont observées après nettoyage.

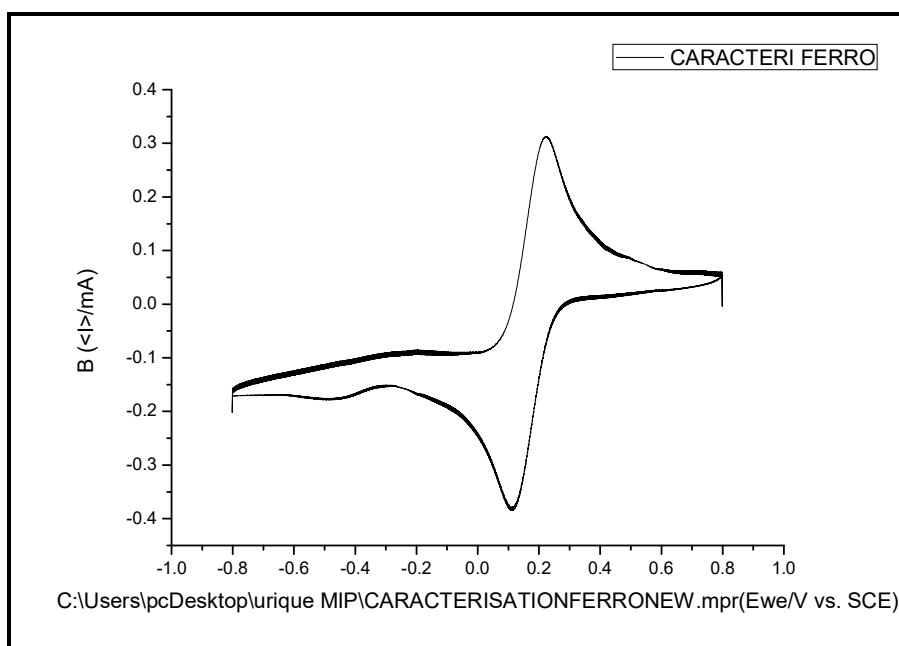


Figure III.6.2.b : Voltammogrammes de l'électrode de carbone vitreux), en milieu contenant 5mM de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$; $v = 50$ mV/s.

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

III.7.1. Electrodeposition du polymère

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

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

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

Dans notre travail, le dépôt de polymère a été réalisé par voie électrochimique a l'aide de la voltametrie cyclique en utilisant l'électrolyte support contenant la 91uL d'aniline (0.1M) et le NET (0,1M) 0.046g (NOIR ERIOCHROME). La *figure III.7.1* montre le spectre des voltammogrammes cycliques enregistrés au cours de l'électrodeposition de 20 cycles de poly-aniline.

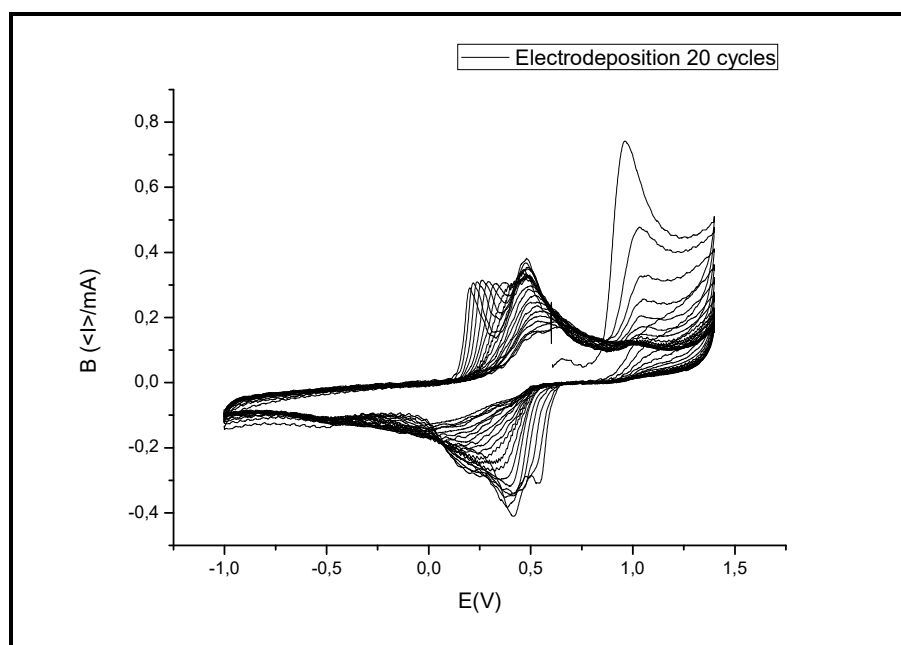
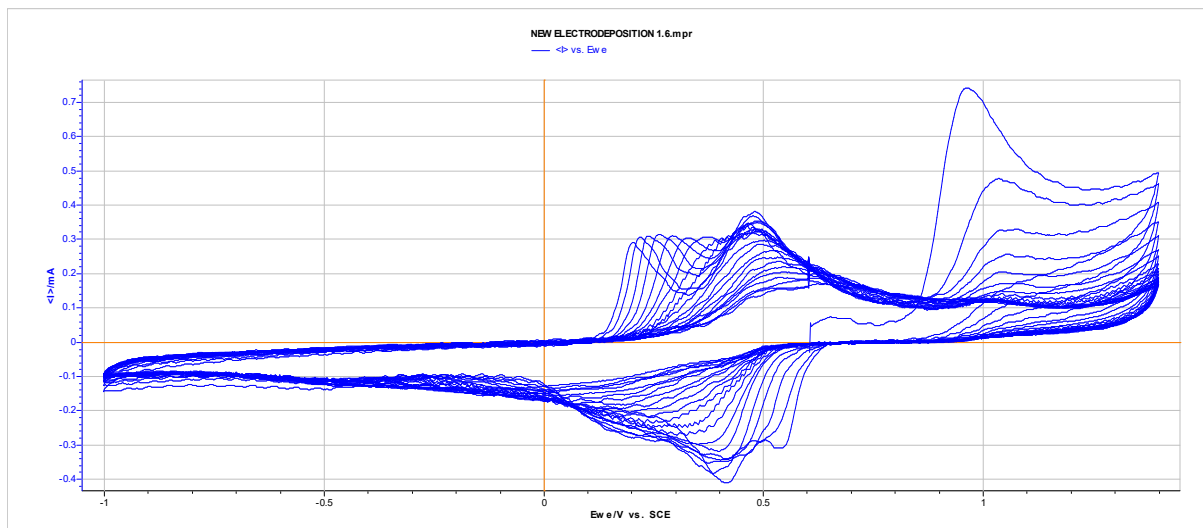


Figure III.7.1 : Voltammogrammes cycliques successifs d'électrodeposition obtenus avec une électrode de CARBONE VITREUX/NET/PAN dans une solution de H_2SO_4 (0.1M). Vitesse de balayage 50 mV/s



La variation du courant est enregistrée quand le potentiel varie -1 V et 1,5 V. Pour le premier cycle, un pic apparaît vers 1,03V qui correspond à l'oxydation du 2A impliquant l'électrodéposition du film de polymère à la surface de l'électrode. La formation de la couche de polymère progresse au fur et à mesure que le nombre de cycle augmente ce qui provoque une diminution de l'intensité du courant.

III.7.3. Caractérisation par voltamétrie cyclique

la voltamétrie de la surface de l'électrode modifiée est mesurée en présence d'un couple réversible $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Les pics du processus d'oxydoréduction diminuent après l'électrodéposition, ce qui indique l'accrochage de la couche de la membrane à la surface de l'électrode. Le voltamogramme des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de carbone vitreux, présenté dans la Figure (III.7.1) fait apparaître un pic d'oxydation à $E_{pa} = 0.476 \text{ V}$ et un pic de réduction à $E_{pc} = 0.415 \text{ V}$, La différence ΔE_p entre carbone vitreux nue et modifier est plus importante et l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction de l'électrode modifiée diminuent, indiquant que le transfert électronique vis-à-vis de l'espèce électro active $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ est plus lent sur carbone vitreux modifier. Ceci confirme que le couple redox présent en solution n'arrive pas à atteindre facilement la surface de l'électrode après sa modification par une couche de la membrane. A titre d'exemple on montre sur la Figure (III.7.1)

III.7.4. Principe d'électropolymérisation

Le principe consiste à créer un complexe de pré-polymérisation (PPC) entre la fonction monomère et la molécule cible (ou Template-acide urique) avec des liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. Un réticulant (ou cross-linker) est utilisé dès le début de la polymérisation pour former un réseau réticulé en trois dimensions dans lequel la molécule

cible est piégée par les interactions interfaciales établies lors de l'étape de la PPC. A cette étape, il est important de souligner l'importance de la conformation des liaisons au niveau de la cavité formée. Ainsi, le complexe moléculaire formé entre la molécule cible (ACIDE URIQUE) et les monomères fonctionnalisés est fixé à l'intérieur du réseau polymérique tridimensionnel grâce à l'utilisation d'un réticulant approprié.

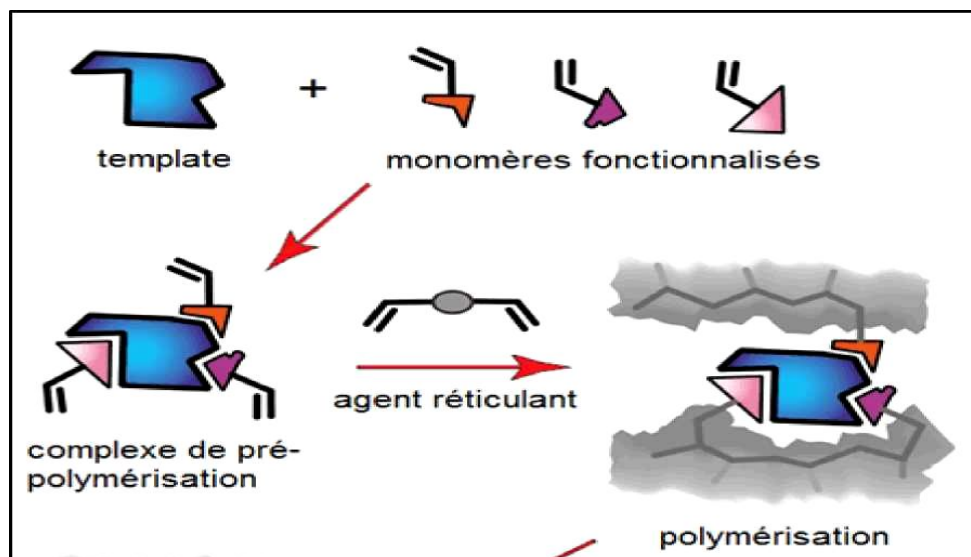


Figure III.7.3: Principe de polymérisation

Avant de commencer la préparation de capteur, la surface de l'électrode de travail a été nettoyée par ringage à l'eau distillée. La gamme de potentiel appliquée varie de -1 à 1.4 V à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Un choix judicieux du monomère est crucial pour réussir cette étape dans le but de créer une grande affinité entre le polymère et la molécule cible (ACIDE URIQUE). En outre, le mélange contenant 91 µl de l'aniline qui est le monomère, 0.1 M d'acide urique qui est la molécule cible et le tout a été préparé dans une solution de H₂SO₄ (0.5 M) qui est l'électrolyte support. Cette étape a été effectuée par la voltamétrie cyclique (CV) pendant 20 cycles dans une plage de potentiels entre -1 et 1.4 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La **Figure III.7.3** résume les étapes de la formation du nanocomposite PAN/NET/ACIDE URIQUE sur une électrode de carbone vitreux. Afin d'atteindre une sensibilité élevée de la détection d'acide urique, l'optimisation de la concentration de la cible a été étudiée. Le but de cette étape est de déterminer la concentration de cet acide réagissant complètement avec 0.1 M de l'aniline immobilisée sur la surface de l'électrode.

III.8. Réponse électrochimique du capteur vis-à-vis d'acide urique

La réponse du capteur a été mesurée après l' injection des différentes concentrations d'acide urique, en présence de H₂SO₄, pH 7.4, (**Figure III.8**).

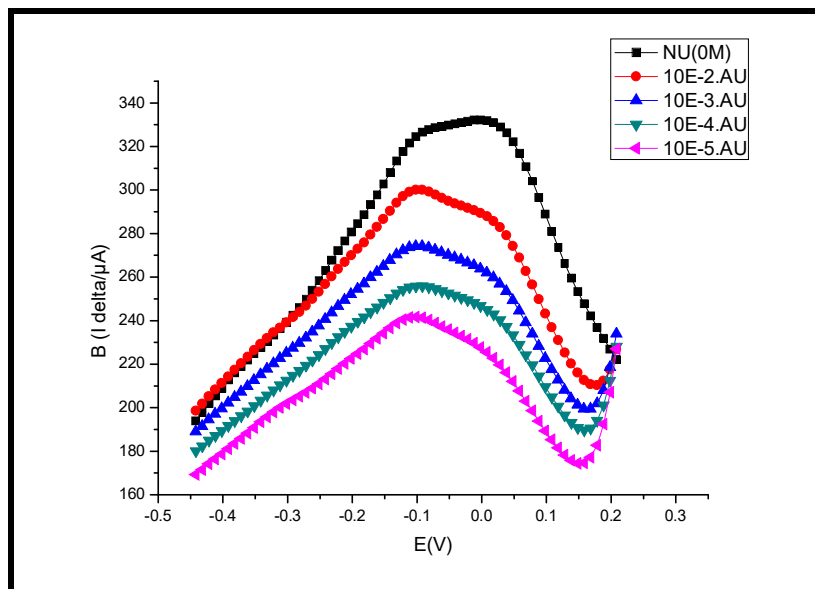


Figure III.8.A: Influence de la concentration d'acide urique sur la reponse du capteur Mesures effectuées dans H₂SO₄ 0.1 M, pH 7.4, a un potentiel de 1.4 V

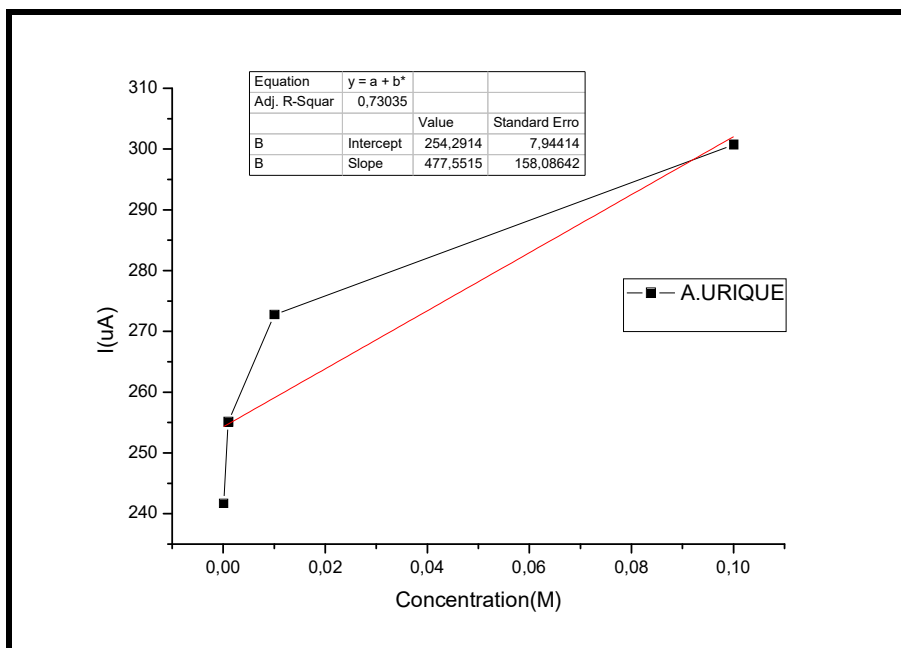


Figure III.8.B : Courbe de calibration mesures effectuées dans H₂SO₄ 0.1 M, pH 7.4, a un potentiel de 1.4 V

✓ **Linéarité, limite de détection**

Les performances analytiques du capteur ACIDE URIQUE/NET/PANI sont comparées à celles des capteurs d'acide urique récemment publiés comme montre le **Tableau III.8**. La limite de détection du capteur basé sur ACIDE.U/NET/PANI se situe dans la plage inférieure des limites de détection des autres capteurs et la plage dynamique fait partie des plages les plus étendues.

Tableau III.8 : Comparaison de diverses méthodes de détection d'acide urique

Electrode	Méthode	Plage dynamique	LOD	Sensibilité	Références
Nafon/Uricase/Féroc/GCE	DPV	0.5–600 Mm	230 nM	1.78 A M-1	[*]
GCE/A.URIQ/NET/PAN/	SQW	1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-3} mol. L ⁻¹	6.06×10^{-5} mol. L ⁻¹	477.55 Q/M	Ce travail

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

En premier lieu une électrode modifiée à base de polyaniline a été utilisée pour la détection d'acide urique, en utilisant une méthode électrochimique : la voltammétrie à ondes carrées. Par la suite l'utilisation de NET (noir erichrome) a permis d'avoir de meilleures performances analytiques en augmentant la sensibilité et la limite de détection de l'électrode élaborée. C'est dans ce contexte que nous avons élaboré une électrode modifiée pour la détection d'acide urique. Les performances analytiques du capteur développé ont été étudiées par la technique Voltampérométrie à signaux carrés (SWV). Des résultats encourageants, une excellente sensibilité de reconnaissance de cette molécule de 477.55 Q/M, avec une limite de détection de 6.06×10^{-5} mol. L⁻¹ avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.73$. Une bonne sensibilité vis-à-vis de l'acide urique par SQW.

conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est la modification de surfaces d'électrodes pour la conception de capteurs utilisables dans le domaine analytique. Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'élaboration de capteurs électrochimiques qui pourraient éventuellement être utilisés dans des milieux réels pour la détection d'espèces en solution. Ce type de capteurs fait l'objet de plusieurs publications en raison de la facilité et de la rapidité de la réponse de tels capteurs. En premier lieu une électrode modifiée à base de polyaniline a été utilisée pour la détection d'acide urique, en utilisant une méthode électrochimique : la voltammétrie à ondes carrées. Par la suite l'utilisation de NET (noir erichrome) a permis d'avoir de meilleures performances analytiques en augmentant la sensibilité et la limite de détection de l'électrode élaborée. C'est dans ce contexte que nous avons élaboré une électrode modifiée pour la détection d'acide urique. Les performances analytiques du capteur développé ont été étudiées par la technique Voltampérométrie à signaux carrés (SWV). Des résultats encourageants, une excellente sensibilité de reconnaissance de cette molécule de 477.55 Q/M, avec une limite de détection de 6.06×10^{-5} mol. L-1 avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.73$. Une bonne sensibilité vis-à-vis de l'acide urique par SQW.

Référence Bibliographique

Référence bibliographique

- [1] K.K. Aswini, A.V. Mohan, V.M. Biju. Molecularly imprinted polymer based electrochemical detection of L-cysteine at carbon paste electrode. *Materials Science and Engineering : C*, (2014), 37321-326.
- [2] K.C. Ho, W.M. Yeh, T.S. Tung, J.Y. Liao. Amperometric detection of morphine based on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) immobilized molecularly imprinted polymer particles prepared by precipitation polymerization. *Analytica chimica acta*, (2005), 542, 90-96.
- [3] Arbi MAALAOUI , ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DU POSITIONNEMENT DE NANOTUBES DE CARBONE PAR DIÉLECTROPHORÈSE POUR LA FABRICATION DE CAPTEURS CHIMIQUES EN MILIEU LIQUIDE , Octobre 2018 , 8.
- [4] Boucherifi-aoul Djalal-eddine & Kwangaya Ibrahim IDD ,Etude et réalisation d'un capteur de température basé sur le Ds18B20 , juin, 2016 , 21-22.
- [5] LES BIOCAPTEURS A BASE DES POLYMERES mémoire de majister en chimie analytique ,2013, 2
- [6] ABDESSEMED Lakhdar ,DIFFALLAH Thameur, Etude et simulation d'un capteur de pH ISFET par LTspice IV , 18-06-2018,4
- [7] HALATA Meriem, Etude des biocapteurs, 20 Juillet 2016,13
- [8] Cours thème I, Acquisition d'une grandeur physique.
- [9] P. Fabry, C. Gondran, Capteurs électrochimiques, Ellipses, Paris, 2008.
- [10] F. Baudoin, M. Lavabre, capteurs : principes et utilisation cours et exercices résolus, Editions Casteilla, Paris, 2007
- [11] L.G Blum, P.R. Coulet, Biosensors principles and applications, Ed Marcel Dekker, New York,1991.
- [12] Bizet, K., Gabrielli, C., Perrot, H. and Thérasse, J., La microbalance à quartz électrochimique : perspectives d'application en biologie médicale. *Immunoanal Biol Spéc* 1995. 10: 205- 211.
- [13] Alocilja, E. C. and Radke, S. M., Market analysis of biosensors for food safety. *Biosensors and Bioelectronics* 2003. 18: 841- 846.
- [14] Dufaitre-Patouraux, L., Vague, P. and Lassmann-Vague, V., Technologie et fiabilité de l'autosurveillance glycémique : historique et état actuel. *Diabetes Metab* 2003. 29: 2S7-2S14.
- [15] Dzyadevych, S. V., Soldatkin, A. P., Arkhypova, V. N., El'skaya, A. V., Chovelon, J.-M., Georgiou, C. A., Martelet, C. and Jaffrezic-Renault, N., Early-warning electrochemical biosensor system for environmental monitoring based on enzyme inhibition. *Sensors and Actuators B* 2005. 105: 81–87.

Référence bibliographie

- [16] Paddle, B. M., Biosensors for chemical and biological agents of defence interest. *Biosensors & Bioelectronics* 1996. II: 1079- 1113.
- [17] Michel, C., Ouerd, A., Battaglia-Brunet, F., Guigues, N., Grasa, J.-P., Bruschi, M. and Ignatiadis, I., Cr(VI) quantification using an amperometric enzyme-based sensor: Interference and physical and chemical factors controlling the biosensor response in ground waters. *Biosensors and Bioelectronics* 2006. 22: 285–290.
- [18] Mello, L. D. and Kubota, L. T., Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food Chemistry* 2002. 77: 237–256.
- [19] Ciucu, A. A., Negulescu, C. and Baldwin, R. P., Detection of pesticides using an amperometric biosensor based on ferophthalocyanine chemically modified carbon paste electrode and immobilized bienzymatic system. *Biosensors and Bioelectronics* 2003. 18: 303 - 310.
- [20] Girard-Egrot, A. P., Chauvet, J. P., Boullanger, P. and Coulet, P. R., IgG1- glycolipidic LB films obtained by vertical deposition of an interfacial film formed through proteo-liposome spreading at the air/water interface. *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces* 23 (2002) 319–325 2002. 23: 319–325.
- [21] KENGNE - MOMO Rosine Pélégie , Mise en oeuvre des surfaces spécifiques en vue de la détection de bactéries pathogènes par diffusion Raman , le 06 mai 2011, 4-5-13.
- [22] D.R. Thévenot, K. Toth, R.A. Durst, G.S. Wilson, Electrochemical biosensors : recommended definitions and classification, *Biosens. Bioelectron.* 16 (2001) 121–131.
- [23] Nadia EL ALAMI EL HASSANI , Conception et Réalisation de Capteurs et de Biocapteurs Électrochimiques à Base de Nanomatériaux pour le Contrôle de la Qualité en Agroalimentaire et pour l'Analyse Biomédicale, 19/12/2018, 10 .
- [24] D. DUPONT, Applications des biocapteurs dans l'industrie agroalimentaire, *Tech. Ing. Agroaliment.* 3 (2005).
- [25] Armelle MONTROSE, Développement d'un immunocapteur impédimétrique pour la détection et la quantification d'une sous- population cellulaire : Application au diagnostic précoce des infections, 22 Mars 2013, 7.
- [26] Mehrotra, Parikha. 2016. "Biosensors and Their Applications – A Review." *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research* 6 (2):153–59.
<https://doi.org/10.1016/j.jobcr.2015.12.002>.
- [27] Amaro, Francisco, Aaron P. Turkewitz, Ana Martin-Gonzalez, and Juan-Carlos Gutierrez. 2011. "Whole-Cell Biosensors for Detection of Heavy Metal Ions in

Référence bibliographie

Environmental Samples Based on Metallothionein Promoters from *Tetrahymena Thermophila*.” *Microbial Biotechnology* 4 (4): 513–22. doi:10.1111/j.1751-7915.2011.00252.x.

[28] LES BIOCAPTEURS ANALYTIQUES DESTINES A UN USAGE ENVIRONNEMENTAL DEFINITION, PLACE AU SEIN DES AUTRES METHODES ANALYTIQUES ET PERSPECTIVES D’USAGES ;2008,page 22.

[29] Badihi-Mossberg, Michal, Virginia Buchner, and Judith Rishpon. 2007. “Electrochemical Biosensors for Pollutants in the Environment.” *Electroanalysis* 19 (19–20): 2015–28. doi:10.1002/elan.200703946.

[30] Bahadır, Elif Burcu, and Mustafa Kemal Sezgintürk. 2015. “Applications of Commercial Biosensors in Clinical, Food, Environmental, and Biothreat/Biowarfare Analyses.” *Analytical Biochemistry* 478 (June): 107–20. doi:10.1016/j.ab.2015.03.011.

[31] Hassan, Sedky H.A., Steven W. Van Ginkel, Mohamed A.M. Hussein, Romany Abskharon, and Sang- Eun Oh. 2016a. “Toxicity Assessment Using Different Bioassays and Microbial Biosensors.” *Environment International* 92–93 (July): 106–18. doi:10.1016/j.envint.2016.03.003.....

[32] Najwa BEN OUJJI, Développement de biocapteurs enzymatiques associés à des polymères à empreinte moléculaire (MIPs) pour la détection sélective et sensible des organophosphorés utilisés en oléiculture, 17 Décembre 2012,36-38

[33] K. Mosbach., *Methods in Enzymology : Immobilized Enzymes*. Academic Press New York (1976)

[34] Woodward J., *Immobilised Cells and enzymes : a practical approach*, chapitre Immobilised Enzymes : Adsorption and covalent coupling, pp. 3{17, IRL Press. 1985.

[35] A., Abramova N., Munor J., Carlos Domínguez, Alegret S., and Bartrolí J. (1995). Photocurable polymer matrices for potassium-sensitive ion selective electrode. *Anal. Chem.*,67, 3589- 3595.

[36] K., Chovelon J.M., Jaffrezic-Renault N. and Soldatkin A.P. (1999). Sensitive detection of pesticide using ENFET with enzymes immobilized by cross-linking and entrapment method. *Sens. Actuators, B.*, 58399-408.

[37] J.L. (1994). Thèse de Doctorat de l’Université de Savoie, spécialité chimie

[38] A.T. (2004). Développement des biocapteurs électrochimiques a base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse

M. Albareda-Sirvent, A. Merkoçi. S. Alegret., *Sensors and Actuators B* 69 2000 153.

Référence bibliographique

- [40] Y. G. LI, X. Y. Zhou, L. J. Feng. Z. Jiang and L.Ma., *Analytica Chimica Acta* 382 (1999) 277.
- [41] Houcine BARHOUMI, Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale, *01 Novembre 2006, 13*
- [42] W. P. Atkins., *Physical Chemistry*. 3rd Ed Oxford University, Press New York (1982).
- [43] G. Asch, les capteurs en instrumentation industrielle, Dunod, 5^{ème} édition, Paris, 1999.
- [44] K. M. Rosine Pélagie, Thèse de doctorat, Mise en oeuvre des surfaces spécifiques en vue de la détection de bactéries pathogènes par diffusion Raman, Université du Maine, 2011.
- [45] M. Lacombe, "Méthodes électrochimiques pour l'analyse in situ de composés bioactifs en milieu océanique," thèse de doctorat en chimie, université de PAUL SABATIER, TOULOUSE III, 2007.
- [46] [https://www.news-medical.net/life-sciences/ElectrochemicalAnalysis\(French\).aspx#:~:text=L'analyse%20%C3%A9lectrochimique%20est%20tr%C3%A8s,un%20jeu%20de%20param%C3%A8tres%20diff%C3%A9rent](https://www.news-medical.net/life-sciences/ElectrochemicalAnalysis(French).aspx#:~:text=L'analyse%20%C3%A9lectrochimique%20est%20tr%C3%A8s,un%20jeu%20de%20param%C3%A8tres%20diff%C3%A9rent), Consulté le 04/05/2021.
- [47] Bard A. J., Faulkner L.R. John Wiley and Sons, New York .2001, p 94-98.
- [48] M.L. Oularbi, "Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie: application aux capteurs électrochimiques," thèse de doctorat en Physico-chimie des matériaux et électrochimie, en cotutelle entre l'université de SORBONNE, et l'université de HASSAN II CASABLANCA, 2018.
- [49] M.Gibilaro, "Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires," thèse de doctorat en génie des procédés et de l'environnement, université de PAUL SABATIER, TOULOUSE III, 2008.
- [50] J. Wang, "Stripping Analysis, principles, Instrumentation and applications," V.C.H Pub. Inc., pp. 1-160, NEW YORK, 1985.
- [51] D.A. Skoog, D.M. West, "Chimie analytique, " ED.DEBoeck Sup., 3^{ème} édition, pp.1176, ISBN:9782804190712, 2015.
- [52] Assessment of Lead and Cadmium in Canned Foods by Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry. Ghanjaouia, Mohammed El Amine, Srija, Mohammed et Mama, El Rhazi. 9, s.l: Analytical Letters, 2009, Pages 1294 - 1309, Vol. 42.

Référence bibliographie

- [53] DETERMINATION DES METAUX LOURDS PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.
Imane ADRAOUI, Aziz AMINE. 03, s.l: LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE,
2007.
- [54] C. Brett, A.M.O. Brett, "Electrochemistry: principles, methods, and applications," ED.
Oxf. Univ. Press Inc., NEW YORK, 1993.
- [55] E.M. Saha ali, M. Alia, "Etude de la composition chimique du khôl traditionnel en vue
de la détection du plomb par voltampérométrie," mémoire de master en génie chimique,
université de MOHAMED KHIDER, BISKRA, 2011.
- [56] Heeger, A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of
Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2591–2611.
- [57] M. El Rhazi, Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1992).
- [58] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 283
- [59] J.ROOVERS, "Organic Cyclic Polymer", In: J.ASEMLYEN, "Cycle Polymers", 2ème
édition, New York, kluwer academic publishers, 1994, pp 347-384.
- [60] N.V. BLINOVA, J. STEJSKAL, M.TRCHOVA, J. PROKES, M. OMASTOVA,
"Polyaniline and Polypyrrole: a Comparative Study of the Preparation" *European Polymer,
Journal Vol. 43, 2007, pp 2331–2341.*
- [61] G. RAMYA, C. RENUGADEVI, CHEPURI R.K. RAO, D.C. TRIVEDI,
"Investigations on Pyridine-3-Sulphonic Acid Doped Polyaniline and Polypyrrole: Metal
loading Through Dopant Molecules", *reactive and functional polymers, Vol.68, 2008, pp
701–709.*
- [62] L. DUIC, "Polyaniline: Electrochemical Synthesis", In: J.C. SALAMONE, "Polymeric
Materials Encyclopedia", [CDROM], Cleveland: CRC Press Inc, 1996.
- [63] A.EFTEKHARI, M.HARATI, M.PAZOUKI, "Electrochemical Synthesis of
PolyanilineMacro-tubes on Aluminium Substrate", *Synthetic Metals, Vol.156, 2006, pp 643–
647.*
- [64]R BENMEBROUK SAMIA &MOKADDAM RABAB ,Electrodéposition
etcaractérisation d'oxyde titane sur conducteur ,Master Académique ,2014

Résumé

A nouvelle stratégie pour la fabrication d'un capteur sélective aux ACIDE URIQUE par le développement d'une méthode d'électrodéposition de PAN sur un électrode de Carbon vitreux caractérisée par la Voltampérométrie à signaux carrés (SWV)..

C'est dans ce contexte que nous avons élaboré une électrode modifiée pour la détection d'acide urique. Les performances analytiques du capteur développé ont été étudiées par la technique Voltampérométrie à signaux carrés (SWV). Des résultats encourageants, une excellente sensibilité de reconnaissance de cette molécule de 477.55 Q/M, avec une limite de détection de 6.06×10^{-5} mol. L-1 avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.73$. Une bonne sensibilité vis-à-vis de l'acide urique par SQW.

Mots clés : ACIDE URIQUE; Noir erichrome (NET) ; Polymère conducteur ; SWV.

ملخص

إستراتيجية جديدة لتصنيع مستشعر انتقائي لحمض اليوريك من خلال تطوير طريقة الترسيب الكهربائي PAN على قطب كربون زجاجي يتميز بمقياس جهد الموجة المربعة (SWV).

في هذا السياق قمنا بتطوير قطب كهربائي معدل للكشف عن حمض البوليك. تمت دراسة الأداء التحليلي للحساس المطور باستخدام تقنية قياس الجهد بالموجة المربعة (SWV). نتائج مشجعة ، حساسية تمييز ممتازة لهذا الجزيء تبلغ 477.55 Q / M ، مع حد الكشف $6.06 \times 10^{-5} \text{ mol. L-1}$ مع عامل الارتباط $R^2 = 0.73$ حساسية جيدة لحمض البوليك بواسطة SQW.

الكلمات المفتاحية: حمض اليوريك. إريكروم أسود (صافي) ؛ بوليمر موصل. SWV.

Abstract

A new strategy for the fabrication of a URIC ACID selective sensor by the development of a PAN electrodeposition method on a glassy carbon electrode characterized by square wave voltammetry (SWV).

It is in this context that we have developed a modified electrode for the detection of uric acid. The analytical performance of the developed sensor was studied using the square wave voltammetry (SWV) technique. Encouraging results, excellent recognition sensitivity of this molecule of 477.55 Q/M, with a detection limit of 6.06×10^{-5} mol. L-1 with a correlation factor $R^2 = 0.73$. Good sensitivity to uric acid by SQW.

Keywords: URIC ACID; Erichrome black (NET); Conductive polymer; SWV.