

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. : ...../...../2020

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

Réalisé par :  
Boukarkar Wafa.  
Keziz Houcine.  
Thème

# Préparation d'un capteur chimique à base de polyaniline pour détecter l'acide urique

*Soutenu le 17/09/2020 devant la commission d'examen composée de :*

Mme. Redjil Souhila  
Dr.Nedjar Zohir  
Dr.Touati Amina

Directrice du Mémoire.  
Président.  
Examinatrice.

## ***Remerciements***

---

---

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

Ce travail a été accompli sous la supervision du madame Redjil Souhila, Je tiens à vous présenter mes sincères remerciements pour avoir dirigé ce travail, pour l'aide, le suivi et l'attention qu'il a apporté à ce travail.

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

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.

## ***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 ma très chère **mère**, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

***A mon très cher père qui est la source de ma réussite***

A Tous ceux que j'aime et je respecte.

A Mes Très Adorables **Frères**

A Mes Très Chères **Sœurs**

A Mon **mari**

A mes **amis**

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

## ***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 ma très chère **mère**, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

A la mémoire de mon **père** que dieu est pitié de son âme et l'accueil dans son vaste paradis

A Tous ceux que j'aime et je respecte.

A Mes Très Adorables **Frères**

A Mes Très Chères **Sœurs**

A mes **amis**

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

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHAPITRE1.</b>	
<b>PROBLEMATIQUE – GENERALITES.....</b>	<b>3</b>
1.1. Introduction.....	4
1.2. Intérêt du control .....	4
1.3. Les capteurs.....	5
1.3.1. Définition .....	5
1.3.2. Constitution d'un capteur.....	5
1.3.3. Grandeurs d'influence .....	5
1.3.4. Classification des capteurs .....	6
1.3.5. Paramètres caractéristiques des capteurs .....	6
1.4. Capteurs chimiques et biochimiques.....	7
1.4.1. Définition .....	7
1.4.2. Les couches sensibles.....	8
1.4.3. Méthodes de transduction.....	8
1.4.4. Les biocapteurs.....	9
1.5. Capteurs électrochimiques.....	10
1.5.1. Rappel électrochimique.....	10
1.5.2. Classification des capteurs électrochimiques .....	14
1.5.3. Capteurs potentiométriques .....	16
1.5.4. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques.....	17
1.6. Cellule électrochimique.....	20
1.6.1. Nettoyage de lelectrode de carbone vitreux.....	21
1.7. Generalites sur l'acide urique.....	21
1.7.1.Distribution de l'acide urique dans l'organisme.....	22
1.7.2. Stockage.....	23
1.7.3. Elimination.....	23
1.8. Propriétés physico –chimiques de l'acide urique.....	23

1.8.1. Propriétés chimiques .....	23
1.8.2. Propriétés physiques .....	23
1.9. Oxydation électrocatalytique de l'acide urique.....	24
1.9.1. Détection électrochimique de l'acide urique.....	25
1.10. Mécanisme d'oxydation de l'acide urique.....	25
1.11. Physiopathologie de l'acide urique.....	26
1.11.1. L'hyperuricémie.....	26
1.11.2. Étiologie des L'hyperuricémie .....	26
1.11.3. Conséquences liées a l hyperuricémie.....	26
1.12. La polyaniline.....	27
1.12.1. Généralité.....	27
1.12.2. Synthèse de la polyaniline.....	28
1.12.3. Mécanisme de polymérisation de polyaniline oxydante.....	29
1.13. Conclusion.....	30
<b><u>CHAPITRE 02.</u></b>	
<i>TECHNIQUES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE.....</i>	<i>31</i>
<b>2.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>32</b>
<b>2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....</b>	<b>32</b>
2.2.1. Généralités.....	32
2.2.2. Théorie.....	33
2.2.3. Principes de base.....	34
2.2.4. Equilibre du système.....	35
2.2.5. Impédance de déférents phénomènes pouvant se produire a l'interface électrode/électrolyte.....	37
<b>2.3. Voltrampérométrie cyclique (VC).....</b>	<b>39</b>
2.3.1. Principe.....	39
<b>2.4. Conclusion.....</b>	<b>41</b>
<b><u>CHAPITRE 03.</u></b>	
Synthèse bibliographique.....	43
<b>3.1 .Introduction.....</b>	<b>44</b>
3.1.1. quelque étude appliquées sur l'oxydation de l'acide urique (AU).....	45
<b>3.2. Étude la sensibilité d'une électrode modifiée composé de polyaniline et de fer pour détecter l'acide urique.....</b>	<b>46</b>

<b>3.2.1. Introduction.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2. Expérience .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.3. Résultats et discussion .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.4. Conclusion .....</b>	<b>51</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>55</b>

## Liste des figures

### CHAPITRE 1 :

<b>Figure 0.1</b> : Définition d'un capteur.....	05
<b>Figure 0.2</b> : Schéma de principe d'un capteur chimique.....	07
<b>Figure I.3</b> : Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur.....	10
<b>Figure 0.4</b> : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	13
<b>Figure 0.5</b> : Schéma de principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions.....	15
<b>Figure 0.6</b> : Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.....	16
<b>Figure 0.7</b> : Détermination expérimentale de la limite de détection d'un capteur sensible à un cation monovalent.....	18
<b>Figure 1.8</b> : Cellule électrochimique.....	21
<b>Figure 0.9</b> : Structure chimique de la molécule d'acide urique.....	22
<b>Figure 0.10</b> : Molécule de l'acide urique et de l'ion urate.....	23
<b>Figure 1.11</b> : L'acide urique en équilibre avec l'urate.....	24
<b>Figure 1-12</b> : Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en graphite pyrolytique.....	25
<b>Figure 1.13</b> : Oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux.....	28
<b>Figure 1.14</b> : Formation du cation radical de l'aniline.....	29

### CHAPITRE 2 :

<b>Figure 0.3</b> : Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions.....	34
<b>Figure 0.4</b> : Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....	35
<b>Figure 0.5</b> : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation...	36
<b>Figure 0.6(a,b)</b> : Représentation graphique des diagrammes de Nyquist et de Bode.....	38
<b>Figure 0.7</b> : Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion.....	38
<b>Figure 2.6</b> : Cellule électrochimique à trois électrodes.....	39
<b>Figure 2.7</b> : Voltamétrie cyclique. (A) : forme du potentiel appliqué ( $E = f(t)$ ), (B) : réponse en courant $I = f(E)$ .....	40

### CHAPITRE 3 :

<b>Figure 3.1</b> A, B) Images MEB du composé PANI-Fe. C) Courbes SIE de :(a) ECV nue, (b) Fe / ECV, (c) PANI / ECV et (d) PANI-Fe / ECV.....	48
<b>Figure 3.2</b> :A) montre la La voltamétrie cyclique (VC) obtenues dans ECV nue (a), PANI / ECV	

---

(b), Fe / ECV (c) et PANI-Fe / ECV (d) dans un tampon phosphate (pH 7,0). ) Contenant 3  $\mu\text{M}$  d'AU. La vitesse de balayage est de 50  $\text{mV S}^{-1}$ . B) Effet de la vitesse de balayage: voltamétrie cyclique de PANI-Fe / ECV de 3  $\mu\text{M}$  AU à différentes vitesses de balayage appliquées de 50 à 500  $\text{mV s}^{-1}$  (a = 50, b = 100, c = 150, d = 200 , e = 250, f = 300, g = 350, h = 400, i = 450 et j = 500  $\text{mV s}^{-1}$  C) Tracer entre le taux de balayage (mV) et le courant d'oxydation de UA ( $\mu\text{A}$ ).....49

**Figure 3.3** A) VC obtenus à PANI – Fe / ECV dans un tampon phosphate (pH 7,0) contenant différentes concentrations de AU (1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 et 10,0  $\mu\text{M}$ ).

B) Tracer entre [UA] ( $\mu\text{M}$ ) et le courant de réponse ( $\mu\text{A}$ ).....50

## Listes des Acronymes et Symboles

### Acronymes

<b>THF</b>	tétrahydrofuranne
<b>PVC</b>	polyvinyle chlorure
<b>DBP</b>	dibutylphtalate .
<b>PBS</b>	phosphate buffer saline
<b>SIE</b>	spectroscopie d'impédance électrochimique.

### Symboles

<b>A</b>	Aire de l'électrode
<b>C</b>	Concentration de l'espèce en solution
<b>C</b>	Concentration de l'espèce en solution
<b>C<sub>dl</sub></b>	Capacité double couche
<b>C<sub>Ox</sub></b>	Concentrations des espèces en solution
<b>C<sub>red</sub></b>	Concentrations des espèces réduites en solution
<b>E<sub>0</sub></b>	Potentiel standard
<b>E<sub>eq</sub></b>	Potentiel d'équilibre
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b>I</b>	Intensité du courant
<b>I<sub>c</sub></b>	Courant capacitif
<b>I</b>	Courant faradique
<b>R<sub>s</sub></b>	Résistance d'électrolyte
<b>R<sub>tc</sub></b>	Résistance de transfert de charge
<b>R<sub>sol</sub></b>	Résistance de solution
<b>Z</b>	Impédance
<b>j</b>	Nombre complexe
<b>ω</b>	Pulsation
<b>Z<sub>img</sub></b>	Impédance imaginaire
<b>Z<sub>re</sub></b>	Impédance réelle.
<b>ENH</b>	Électrode Normale à Hydrogène
<b>ECS</b>	Électrode de référence au calomel

*INTRODUCTION*

*GENERALE*

# INTRODUCTION GENERALE

---

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  $\mu$ 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.

Différentes techniques électroanalytiques ont été employées pour la détection de l'acide uriques 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 spectroscopie d'impédance électrique et la voltampérométrie cyclique.

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

Dans le premier chapitre, après avoir introduit la nécessité de l'analyse routine de l'AU chez les patients, nous présentons succinctement les différents types de capteurs. Les capteurs chimiques, objet de notre étude, seront présentés de façon plus approfondie.

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.

Dans le deuxième chapitre, on a présenté la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltampérométrie cyclique appliquées à l'analyse électrochimique.

Enfin, le troisième chapitre qui est consacré à la synthèse bibliographique concerne les principaux études réalisées sur l'identification d'AU. A la fin de ce chapitre nous présentons une étude qui a été réalisée pour la détection de l'acide urique par une électrode modifiée à base de composé de polyaniline et de fer. Bien sur, le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

*CHAPITRE 01 :*  
*PROBLEMATIQUE - GENERALITES*

# CHAPITRE 01 : PROBLEMATIQUE - GENERALITES

---

## 1.1. 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 santé et l'environnement. En effet, la détection de molécules biochimiques, à l'aide 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 biocapteurs ultrasensibles et rapides ont engendré une émergence de solutions technologiques basées sur des principes de détection très variés combinant des domaines de recherche pluridisciplinaires : association de la physique avec la chimie, avec la biologie, ou la biologie avec la chimie, etc.

## 1.2. Intérêt 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 [2]. 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 risques de toxémies. Pour cette raison la détection de ce composé est indispensable [3].

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.

### 1.3. Les capteurs

#### 1.3.1. Définition

Un capteur est un dispositif sensible à une grandeur physique ou chimique et susceptible de la transformer en une grandeur exploitable « figure 1.1 ». La grandeur à mesurer ou mesurande constitue le signal d'entrée du capteur. Celui-ci le transforme ensuite par exemple en une caractéristique électrique ou réponse du capteur qui constitue le signal de sortie. Le capteur constitue donc le premier maillon de toute chaîne de mesure.

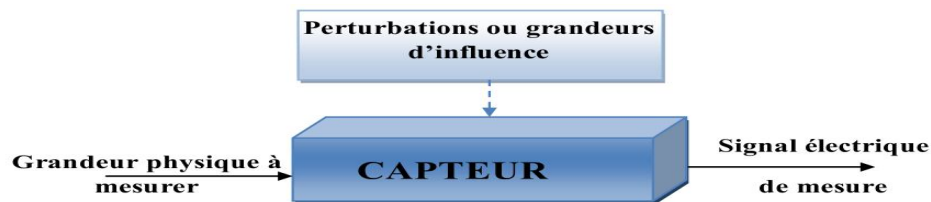


Figure 0.8. Définition d'un capteur

#### 1.3.2. 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 [4].

#### 1.3.3. Grandeurs d'influence

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

- ✓ la température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;
- ✓ La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;

- ✓ 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 [5].

### 1.3.4. Classification des capteurs

La classification se fait par :

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

### 1.3.5. Paramètres caractéristiques des capteurs

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

- a)- La sensibilité : elle change dans un signal mesuré par unité de concentration.
- b)- La limite de détection : la valeur la plus basse de concentration qui peut être détectée par un capteur, dans des conditions définies.
- c)- La gamme dynamique : la gamme de concentration entre la limite de détection et la valeur de concentration supérieure.
- d)- La sélectivité : la réponse d'un capteur chimique est liée à l'espèce à détecter, la modification du signal de sortie peut être introduite par la détection d'autres espèces chimiques.
- e)- 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.
- f)- La stabilité : c'est la capacité d'un capteur pour maintenir ses performances pendant un

certain temps lors d'une exécution.

d)-Linéarité : Un capteur est dit linéaire s'il présente la même sensibilité sur toute l'étendue de sa plage d'emploi.

e)-Réversibilité : Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation.

g)-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.

h)- 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.

## 1.4. Capteurs chimiques et biochimiques

### 1.4.1. 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 1.2 » 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 [7]. 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 [8].



Figure 0.9 . Schéma de principe d'un capteur chimique

### 1.4.2. 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 [9]. 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) [10].

### 1.4.3. Méthodes de transduction

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

#### 1.4.3.1. *Transducteur optique*

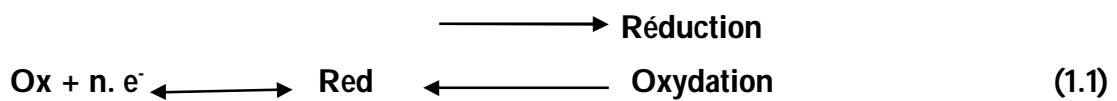
Une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les capteurs chimiques mais aussi les biocapteurs. La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques comme l'indice de réfraction, par des propriétés d'absorbance des analytes ou par des changements opto-chimiques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

#### 1.4.3.2. *Transducteurs mécaniques*

Les méthodes de transduction mécanique sont principalement basées sur la génération et la détection d'ondes mécaniques ou acoustiques. De nombreuses investigations sont apparues récemment avec le développement des microsystemes. 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.

### 1.4.3.3. Les transducteurs électrochimiques

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [11]. 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) [12]. 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 [13] :



## I.4.2. Les biocapteurs

### I.4.2.1 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.

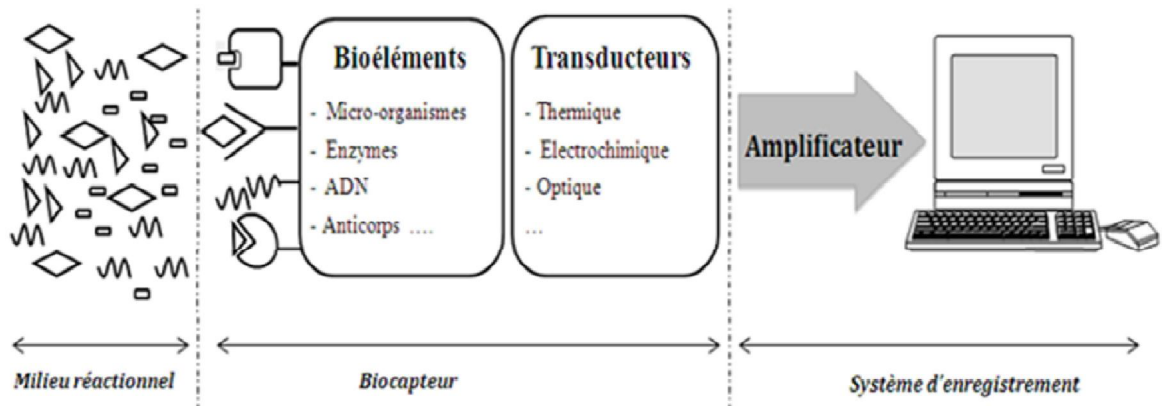
Cinq années plus tard, *S.J. Updike et G.P. Hickson* ont élaboré une électrode enzymatique permettant de doser le glucose dans des solutions biologiques.

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 [14].

### I.4.2.2. Définition et fonctionnement général 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 [15].



**Figure 1.3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur [15].**

Comme l'illustre la figure 1.3, le premier maillon essentiel du système est constitué du bioélément (ou bio récepteur) qui possède un pouvoir de reconnaissance spécifique vis-à-vis des espèces chimiques ou biologiques ciblées et qui peut éventuellement les transformer.

L'immobilisation des bioéléments sur la surface sensible du capteur s'effectue par voie chimique ou physique.

Les interactions spécifiques entre les biorécepteurs et les analytes induisent des modifications physico-chimiques du milieu qui sont ensuite détectées et converties en réponse physique par le système de transduction. Une unité d'amplification et de traitement du signal adéquate est également nécessaire au bon fonctionnement du dispositif [15].

## 1.5. Capteurs électrochimiques

### 1.5.1. Rappel électrochimique

#### 1.5.1.1. Définition

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

#### 1.5.1.2. 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.

### 1.5.1.3. *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.

### 1.5.1.4. 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 :

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

Avec :

$E$  : potentiel de l'électrode (volt).

$E_{eq}$  : potentiel standard.

$n$ : nombre de charge de l'espèce .

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

$T$  : température (en kelvin « K »).

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

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

En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électroactives en solution ( $C^{\text{sol}}/Ox$  et  $C^{\text{sol}}/red$ ) et non plus les activités.

L'équation (1.4) devient alors :

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

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

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

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{[ox]}{[Red]} \right) \quad (1.5)$$

### 1.5.1.5. Cinétique électrochimique :

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électroactive est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la « Figure 1.4 » Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant ( $I$ ), le potentiel ( $E$ ) et les concentrations en solution d'Ox et Red.

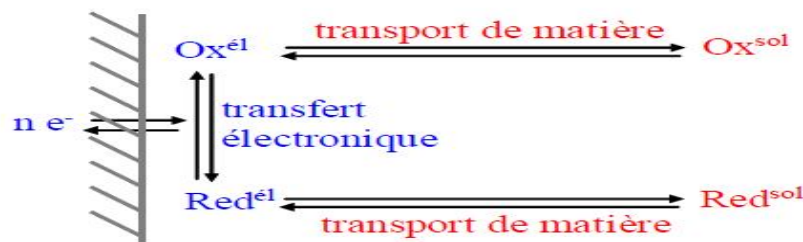


Figure 0.4. Différentes étapes d'une réaction électrochimique

Il existe trois modes de transport de matière :

- **la diffusion** : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- **la convection** : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante)
- **la migration** : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes.

Comme tout processus global décomposé en étapes consécutives, la vitesse globale est égale à la vitesse de l'étape la plus lente. Toute étape rapide précédant une étape lente est supposée être dans un état de quasi-équilibre. Il faut donc considérer la vitesse de transfert de charge ainsi que la cinétique de transport de matière et déterminer l'étape la plus lente.

### 1.5.1.6. Courants faradiques

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

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

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:

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

Où :

A : c'est l'aire de l'électrode.

N<sub>s</sub> : le nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode par unité de surface (N<sub>s</sub>=N/A).

Ainsi, la mesure du courant est une mesure directe de la vitesse de réactions mise en jeu.

## 1.5.2. Classification des capteurs électrochimiques

### 1.5.2.1. 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 [16].

### 1.5.2.2. 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) [17]. Historiquement, nous pouvons distinguer trois générations de biocapteurs ampérométriques basés sur des réactions enzymatiques, définies selon les différents mécanismes liés au transport électronique [18]. 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 [19].

### 1.5.2.3. 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 0.3 » est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule:

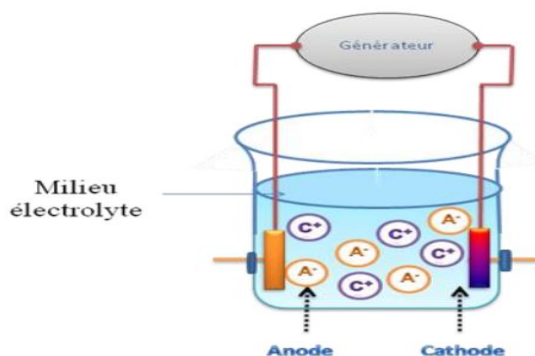
$$G = k \frac{A}{l} \quad (1.7)$$

Ou :

$G$  : est la conductance (S).

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

$A$  : la surface de sa section (cm<sup>2</sup>) et  $l$  sa longueur (cm).



**Figure 0.5. 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.

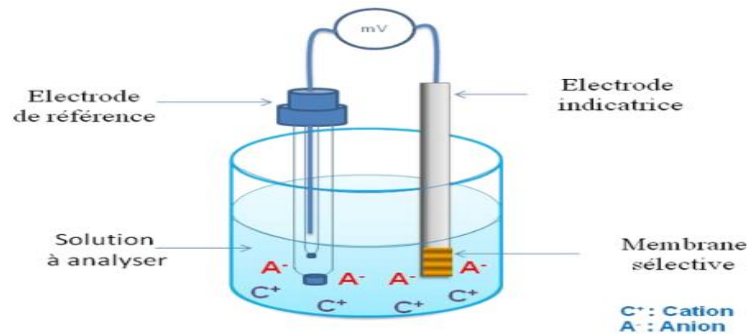
Dans un cas général, pour un électrolyte asymétrique (cas de fluides complexes), cette technique ne possède aucune sélectivité. C'est pourquoi elle est utilisée en conjonction avec des techniques de séparation, comme la chromatographie liquide à haute performance.

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

### 1.5.3. 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 0.5. ». 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 0.6.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

#### 1.5.3.1. 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 [20], les polysiloxanes [21, 22], et le polyuréthane [23].

#### 1.5.3.2. 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  $Br^-, Cl^-, I^-$  [24].

**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  $F^-$  [25].

**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  $\text{Na}^+$  [26].

### 1.5.3.3. 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  $\text{Li}^+$ .

Les verres chalcogénures sont surtout utilisés pour la détection des ions lourds en solution [27]. Leurs caractéristiques particulières leur confèrent une sensibilité et une sélectivité remarquables vis-à-vis de nombreux ions [25]. D'autre part leur stabilité chimique [26] 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.

## 1.5.4. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométrique

### 1.5.4.1. 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 [27].

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  $\gamma_i$  selon la relation [17] :

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

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  $\text{mol.L}^{-1}$ ) est donnée par la relation suivante [28] :

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

#### 1.5.4.2. 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.

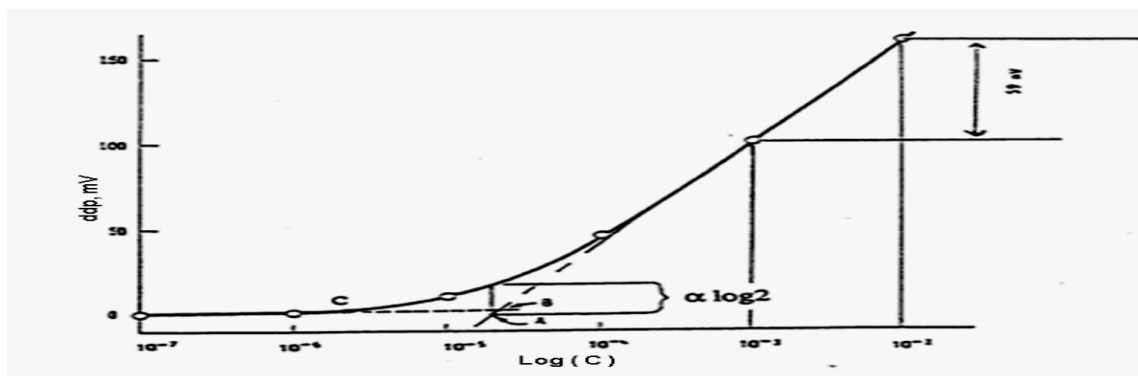
La première définition correspond à la concentration en ion définie par le point A de la figure 2. Ce point est situé sur l'extrapolation de la partie linéaire et à une distance  $\square \log 2$  de la courbe donnant la réponse du capteur en fonction du logarithme de la concentration en ion

métallique. On a :

$$\square = 2,3 \times \left( \frac{RT}{z_i F} \right)$$

#### (1.10)

La seconde définition définit le point B de la « figure 1.7 » 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 1.7.** Détermination expérimentale de la limite de détection d'un capteur sensible à un cation monovalent

### 1.5.4.3. *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.

### 1.5.4.4. *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) [29], est utilisée pour la détermination du coefficient de sélectivité

$$E = E_0 \pm 2,3 \times \left( \frac{RT}{z_i F} \right) \text{Log} \left[ \alpha_i + \sum_{j \neq i} K_{i,j} \times \alpha_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (1.11)$$

Avec :

$\alpha_i$  (i) : activité de l'ion primaire i (l'ion interférant j).

$z_i$  (i) : 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.

## 1.6. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique constituée de trois électrodes:

- **Electrode de travail**

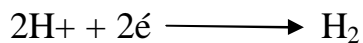
Electrode de travail (est encore nommée électrode indicatrice) ou s'effectue la réaction redox, est une électrode à base de graphite de diamètre de 3mm, attachée à une tige, lavée avant chaque enregistrement avec l'acétone et l'eau distillée et nettoyée par un papier abrasif.

- **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..

- **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/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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.

- **La cage faradique**

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

- **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.

- **L'agitation de la solution**

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.

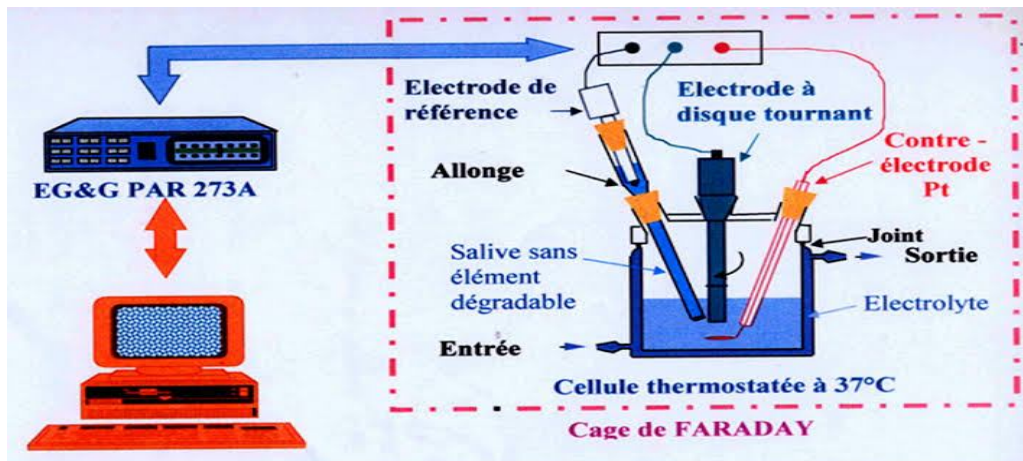


Figure1.8 :Cellule électrochimique.

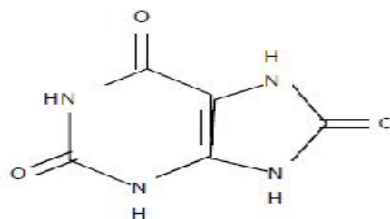
### 1.6.1. Nettoyage de L'électrodes de carbone vitreux :

Avant toute analyse, l'électrode de travail doit être nettoyée. Un traitement différent s'avère nécessaire pour chaque manipulation.

En effet l'électrode de carbone vitreux a été nettoyée en trois étapes. Le premier nettoyage consiste à un polissage avec la poudre d'alumine ( $Al_2O_3$ , classent  $0,05 \mu m$ ) jusqu'à ce qu'une surface de miroir a été obtenue. Ensuite, L'électrode est alors trempée dans l'acétone pendant 1min sous ultrason et dans le mélange de "piranha" pendant 1 minute respectivement, pour éliminer les micros particules absorbées sur la surface de l'électrode. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau distillée.

### 1.7. Généralités sur l'acide urique :

L'acide urique est un antioxydant hydrosoluble dont la formule chimique est  $C_5N_4O_3H_4$  [30]. 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 [31].



**Figure 0.9. Structure chimique de la molécule d'acide urique [31]**

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.

Les caractéristiques de l'acide urique sont citées dans le tableau suivant :

**Tableau1.1: Caractéristiques de l'AU [31]**

<b>Nom IUPAC</b>	<b>7,9-dihydro-1H-purine-2,6,8(3H)-trione</b>
<b>Autre nom</b>	<b>2, 8,6 trixypurine</b>
<b>Mass molaire</b>	<b>168g/mol</b>
<b>Aspect</b>	<b>Cristaux blancs</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>300°C</b>
<b>Acidité (pka)</b>	<b>3.89</b>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	<b>Faible</b>

### 1.7.1. Distribution de L'acide urique dans l'organisme

L'acide urique se distribue à 80% dans les liquides extracellulaires et à 20% dans le plasma. Cette proportion élevée explique pourquoi l'uricémie est étroitement liée à la valeur du pool d'acide urique.

Dans le plasma, l'acide urique est plus largement présent à l'état libre, sous forme d'urate en raison du pH sanguin d'environ 7,40, très supérieur à la valeur du pKa de l'acide urique qui est de 5,75. Seule une faible proportion de l'acide urique est liée aux protéines plasmatiques telles que l'albumine (qui est son principal transporteur), les lipoprotéines à faible densité (LDL), les  $\beta$ 2-globulines, ...

L'acide urique lié aux protéines présente une solubilité plasmatique supérieure de 70% par rapport à son état libre. [32]



L'acide urique et l'urate sont des molécules relativement insolubles qui précipitent facilement dans des solutions aqueuses telles que l'urine ou le liquide synovial, pouvant provoquer des lithiases ou des arthrites.

Le rapport acide urique/urate augmente lorsque l'acidité du milieu diminue. Dans une urine à pH 5,7 le rapport est de 50%, alors qu'il est de 90% dans une urine à pH 4,7. Cela n'est pas négligeable dans la formation des calculs urinaires car l'acide urique est 20 fois moins soluble que l'urate de sodium (Figure 1.11).

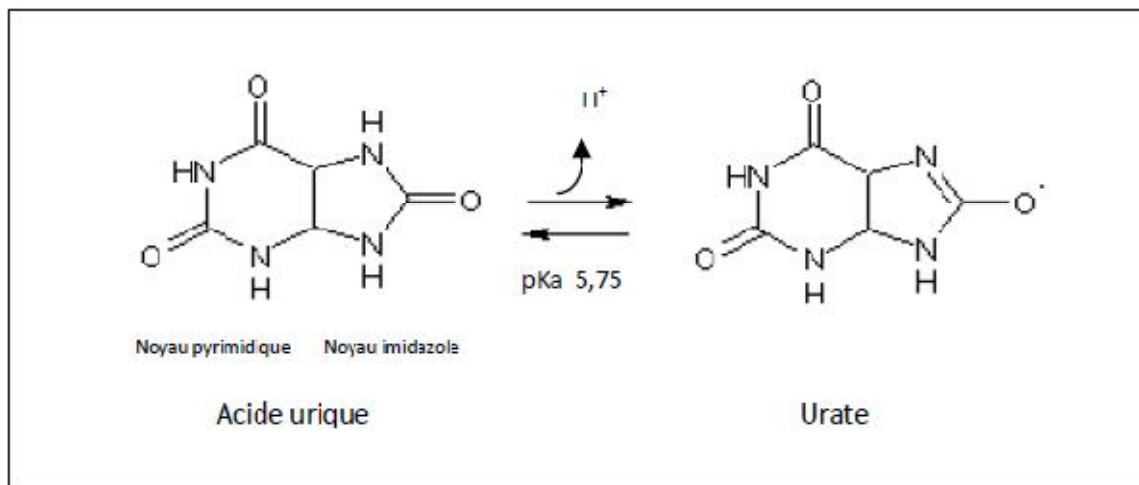


Figure1.11. L'acide urique en équilibre avec l'urate [34].

### 1.9.Oxydation électrocatalytique de l'acide urique

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 [35] (constante de vitesse  $3.106 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), hydroxyle (constante de vitesse  $7,1.109 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), du monoxyde et du dioxyde d'azote (constante de vitesse  $1,8.107 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) [37]. 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 [37]. L'acide urique, présent à des concentrations beaucoup plus élevées que l'acide ascorbique, apporte les deux tiers de la capacité antioxydante du plasma [35]. 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 [38].

Au niveau du fluide lacrymal, considéré comme la première barrière protégeant la cornée contre des dommages oxydants par des réactions photodynamiques et les produits chimiques toxiques [39-40], l'acide urique présent à environ  $179 \mu\text{mol.L}^{-1}$  apporte 38% de la capacité antioxydante.

### 1.9.1. 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 [41,42]. 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 [43-44].

### 1.10. Mécanisme d'oxydation de l'AU

Fichter et Kern [45], utilisant une électrode d'oxydes de plomb, sont parmi les premiers ayant montré que l'oxydation de l'acide urique est biélectronique 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 (figure 1.12) [46]. 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.

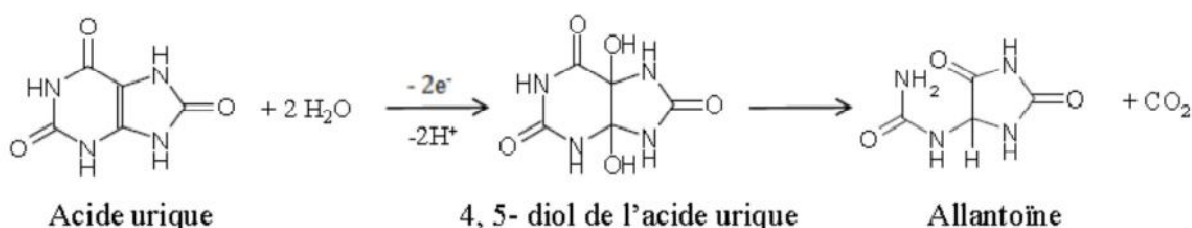


Figure 1-12 : Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en graphite pyrolytique [46].

## **1.11. Physiopathologie de l'acide urique**

### **1.11.1. L'hyperuricémie**

L'hyperuricémie est un excès du taux sérique d'acide urique. On considère que l'hyperuricémie est définie par un taux supérieur à 458  $\mu\text{mol/L}$  (77 mg/L) chez l'homme et 405  $\mu\text{mol/L}$  (68 mg/L) chez la femme.

### **1.11.2. Étiologie des hyperuricémies**

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 à l'alimentation, à l'administration de xénobiotiques ou suite à des pathologies ayant des conséquences sur le métabolisme de l'acide urique)

### **1.11.3. Conséquences liées à l'hyperuricémie**

#### **1.11.3.1. La goutte**

La goutte ou arthropathie micro-cristalline est une maladie métabolique qui se caractérise par une capacité insuffisante à éliminer l'acide urique. La maladie ou la prédisposition à la maladie sont souvent génétiques.

L'acide urique est éliminé en quantités insuffisantes, sa concentration dans le sang augmente, où il forme des cristaux d'urate monosodique (UMS), et se dépose notamment au niveau tissulaires (intra-articulaires, péri-articulaires, osseux et cutanés) ou rénale

#### **1.11.3.2. L'hypertension**

Ainsi une augmentation d'AU peut provenir d'une diète riche en purines ou en fructose, ou d'un nombre réduit de néphrons, secondaire à un retard de croissance intra-utérin (RCIU). En effet les mères hyperuricémiques suite à une alimentation riche en purines, ou ayant une hyperuricémie associée à une obésité, où une hypertension artérielle (HTA) préexistante peuvent transférer l'AU dans la circulation foetale via le placenta. Les propriétés anti-angiogéniques de l'AU pourraient ainsi contribuer à un RCIU et à une réduction du nombre de néphrons. Les enfants nés avec ce nombre réduit de néphrons développent une hyperuricémie. L'hyperuricémie induirait une dysfonction endothéliale via deux mécanismes :

En premier lieu, l'AU inhibe la production d'oxyde nitrique (NO) (un vasodilatateur

puissant) dans les cellules endothéliales. Secondairement, l'AU a également une action sur la cellule vasculaire. Il pénètre dans la cellule grâce à un transporteur organique anionique (URAT1), qui active par la suite des kinases spécifiques et des facteurs de transcription nucléaire qui vont mener à la synthèse de thromboxane (TXA2) (un vasoconstricteur) provoquant une vasoconstriction du muscle lisse et une augmentation de la pression artérielle.

L'AU stimule directement le système rénine-angiotensine et induit une vasoconstriction rénale donc une augmentation de la pression artérielle [47].

### **1.11.3.3.Maladies cardiovasculaires**

Une augmentation de l'acide urique, est un facteur de risque d'une augmentation de l'épaisseur de l'intima et la média carotidienne, et une augmentation de la rigidité de l'aorte chez les sujets sains [48,49].

Plus le taux sérique d'acide urique est élevé, plus il est possible de développer un infarctus du myocarde, insuffisance cardiaque et un accident vasculaire cérébrale [50].

### **1.11.3.4. le diabète type 2**

Dans le diabète de type 2, les cellules  $\beta$  sont exposées aux différentes conséquences de l'hyperuricémie, y compris l'hyperglycémie, les acides gras libres élevés et les cytokines pro-inflammatoires, tout ce qui entraîne un stress cellulaire. Donc une augmentation d'espèces réactives oxygénées (ROS), ce qui entraîne une fragmentation mitochondriale et la réduction de la production d'adénosine triphosphate (ATP), ainsi que des changements morphologiques dans le réticulum endoplasmique (RE) associé à une perte de structure protéique, conduisant à un stress ER. La diminution de l'activité mitochondriale et celle de RE cause une dysfonction des cellules  $\beta$  et un risque d'apoptose, avec l'aggravation du diabète en conséquence. La thiorédoxine (TRX) est le principal antioxydant des cellules  $\beta$ , en régulant son adaptation au stress.

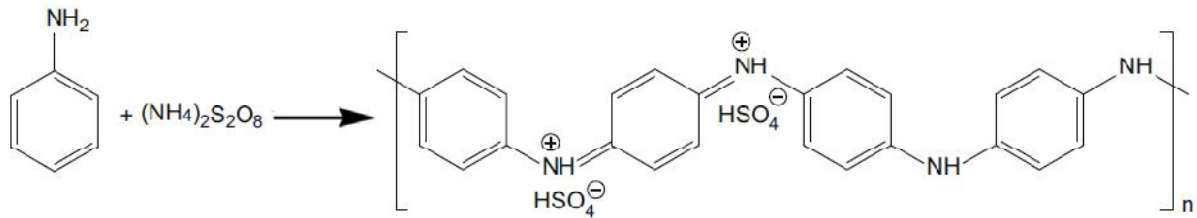
## **1.12.Polyaniline**

### **1.12.1. Généralités**

Parmi La famille des polymères conducteurs, La polyaniline est considérée comme un élément particulièrement attrayant en raison de sa stabilité environnementale, sa disponibilité, son excellente conductivité et ses propriétés redox hautement réversible [51]. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique [52].

Plusieurs protocoles ont été rapportés pour la synthèse de la polyaniline, le plus couramment utilisé étant l'oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux. Cette méthode

permet d'obtenir directement la forme conductrice de la polyaniline. Pour se faire, on fait réagir un agent oxydant, tel que le persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), et de l'aniline dans une solution HCl (1M) (Figure 1-13) [53].



**Figure 1-13 : Oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux.**

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 [54].

La PANI nanostructure unidimensionnel (1D) Tels que les nanotubes, nanofibres, nanofils ont attirés L'attention de beaucoup de chercheurs en raison de ses propriétés uniques et de nouvelles applications potentielles [55].

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 [56].

### 1.12.2. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est généralement synthétisée par deux voies : chimique ou électrochimique.

#### 1.12.2.1. Synthèse chimique

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de l'aniline par des oxydants chimiques [57] tels que le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , l'iodate de potassium (KIO<sub>3</sub>), le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>), le trichlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>), le chromate de potassium (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), le bromate de potassium (KBrO<sub>3</sub>), trioxochlorate de potassium (KClO<sub>3</sub>) [58-59-60]. Il a été montré que la température a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur son poids moléculaire [61]. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère est le rapport molaire du monomère sur l'oxydant [62]. Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 mol/L (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15 [63]. La concentration en monomère

varie entre 10<sup>-2</sup> à 1 mol/L. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 C° [64]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures. La procédure de synthèse se déroule en plusieurs étapes:

- après la préparation des solutions, la solution aqueuse de persulfate d'ammonium est ajoutée lentement (goutte à goutte) à la solution d'aniline/HCl, le mélange est agité pendant 1 heure.
- la solution est filtrée afin de récupérer la poudre formée.
- la poudre est lavée à plusieurs reprises par HCl et ensuite séchée sous vide pendant 48 heures[63].

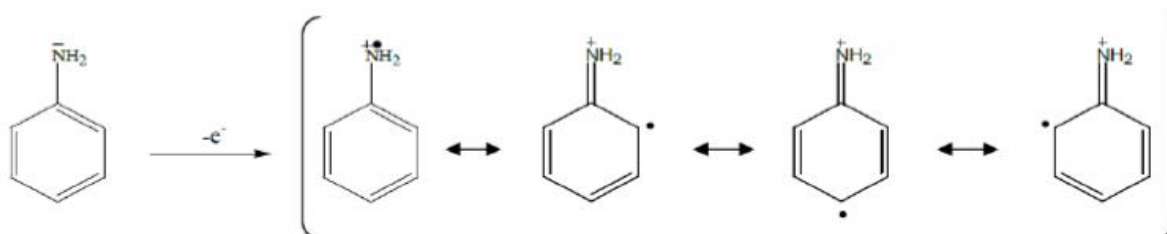
Le polymère produit précipite sous forme de particules micrométriques dispersées de façon instable dans la solution. Il est difficile de mettre en oeuvre des films de PANI à partir de la poudre obtenue par cette méthode en raison de son caractère infusible et insoluble.

### I.12.2.2. Synthèse électrochimique

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées [65]. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non). Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en oeuvre notamment dans le cas d'une application industrielle [66].

### I.12.3. Mécanisme de polymérisation de la PANI oxydante

Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [67-68]. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical (Figure 1.14)



**Figure 1-14 : Formation du cation radical de l'aniline.**

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 [54].

La PANI nanostructure unidimensionnel (1D) Tels que les nanotubes, nanofibres, nanofils ont attirés L'attention de beaucoup de chercheurs en raison de ses propriétés uniques et de nouvelles applications potentielles [55].

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 [56].

### **1.13. Conclusion**

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

Ensuite, nous avons présenté les propriétés physicochimiques de l'acide urique et comment se détecte électrochimiquement.

De plus, les conséquences pathologiques dues à ce composé seront évoquées.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente les propriétés physicochimiques de la polyaniline et les différents types de synthèse

**CHAPITRE 2 : TECHNIQUE  
D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE.**

## Chapitre 02 : *Techniques d'analyses électrochimiques.*

---

### 2.1. Introduction

L'électrochimie est la discipline d'étude des processus qui régissent les transferts de charge entre deux types de conducteur: un conducteur électronique qui assure le transport de charge par le déplacement d'électrons et un conducteur ionique, qui permet le transport de charge par le déplacement des ions . Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il y a un grand besoin d'effectuer plusieurs analyses simultanément et rapidement sur les mêmes échantillons, par une méthode analytique performante avec une haute sensibilité et une haute sélectivité . Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en oeuvre. Afin de pouvoir situer les travaux présentés dans ce manuscrit, un rappel des principales connaissances sur les techniques d'analyses électrochimiques est proposé dans ce chapitre, seules les techniques qui ont été utilisées seront détaillées. En l'occurrence, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la voltampérométrie cyclique (VC) [69].

### 2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

#### 2.2.1. Généralités

L'impédance électrochimique est généralement mesurée par application d'un potentiel alternatif à une cellule électrochimique et de mesurer le courant à travers la cellule. On applique une excitation sinusoïdale (potentiel). La réponse à ce potentiel est un signal de courant alternatif qui sera analysé en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...) [70-71-72].

Cette technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques inter-faciales [73-74], permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence : les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [75].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface

### 2.2.2. Théorie

La résistance électrique, c'est la capacité d'un élément à résister à la circulation du courant électrique. La loi d'Ohm définit en termes de résistance : le rapport entre la tension  $E$ , et le courant  $I$ .

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.1)$$

Bien que cette loi explique le phénomène de la résistance, son utilisation est limitée à un seul élément de circuit (la résistance idéale).

Cependant, en réalité un circuit électrique contient des éléments qui présentent un comportement beaucoup plus complexe (capacité du condensateur, Inductance...). Ces éléments nous obligent à abandonner le concept simple de la résistance, et de le remplacer par l'impédance, un paramètre plus général du circuit électrique. Impédance vient du terme anglais impede signifiant faire obstacle.

Comme la résistance, l'impédance est une mesure de l'aptitude d'un circuit de résister à la circulation du courant électrique.

La définition d'impédance est une généralisation de la loi d'Ohm dans l'étude des circuits en courant alternatif.

Selon le vocabulaire et les notations normalisés par la Commission électrotechnique internationale (CEI), l'impédance d'un dipôle linéaire passif de bornes A et B est définie en régime sinusoïdal de courant et de tension par le quotient du nombre complexe image  $U$ , représentant la tension entre les bornes, par le nombre complexe image  $I$ , représentant le courant électrique à travers le dipôle.

$$Z = \frac{U}{I} \text{ en ohms } (\Omega) \quad (2.2)$$

Avec :

- U en Volte.
- I en ampère.

En toute rigueur, il convient de faire la différence entre impédance et résistance : la résistance est une grandeur réelle, alors que l'impédance fait appel aux nombres complexes, comportant une composante imaginaire.

Un nombre complexe est un ensemble de deux nombres réels **a** et **b** on écrit :

$$Z = a + i b \text{ (ou } Z = a + j b) \quad (2.3)$$

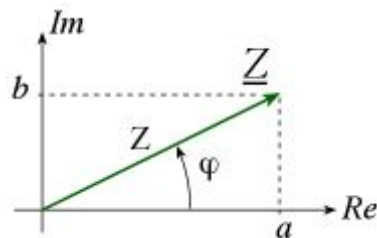
$I$  : est la partie imaginaire avec  $i^2 = -1$  ou  $i = \sqrt{-1}$

Le symbole habituellement utilisé en mathématique pour représenter un imaginaire pur et la lettre  $i$ .

Les nombres complexes, notés habituellement  $z$ , peuvent ainsi être présentés de forme cartésienne d'une manière :

- algébrique :  $z = x + iy$
- ou vectorielle :  $z = (x, y)$

Le réel  $a$  est appelé partie réelle de  $z$  et se note  $\text{Re}(z)$ , le réel  $b$  est sa partie imaginaire et se note  $\text{Im}(z)$  « Figure 2.1. » .



**Figure 2.1. Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions**

### 2.2.3. Principes de base

La technique de l'impédance électrochimique utilise un système de trois électrodes plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique.

Le montage utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance comprend les trois électrodes suivantes « Figure 2.2 » :

- Electrode de travail
- Electrode auxiliaire dite aussi (contre électrode)
- Electrode de référence au calomel saturé.

Les trois électrodes sont reliées à un montage constitué de la chaîne de mesure, Potentiostat.

Le Potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et de mesurer le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le générateur de réponse en fréquence permet d'obtenir la forme sinusoïdale du signal de perturbation. Le traitement du signal de réponse par l'analyseur en fréquence permet d'obtenir les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance électrochimique du système [76].

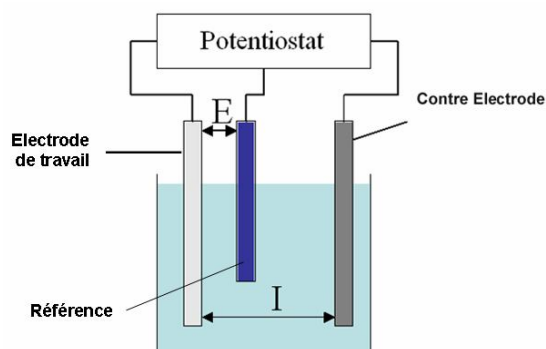


Figure 2.2. Schéma de principe d'un montage à trois électrodes [76].

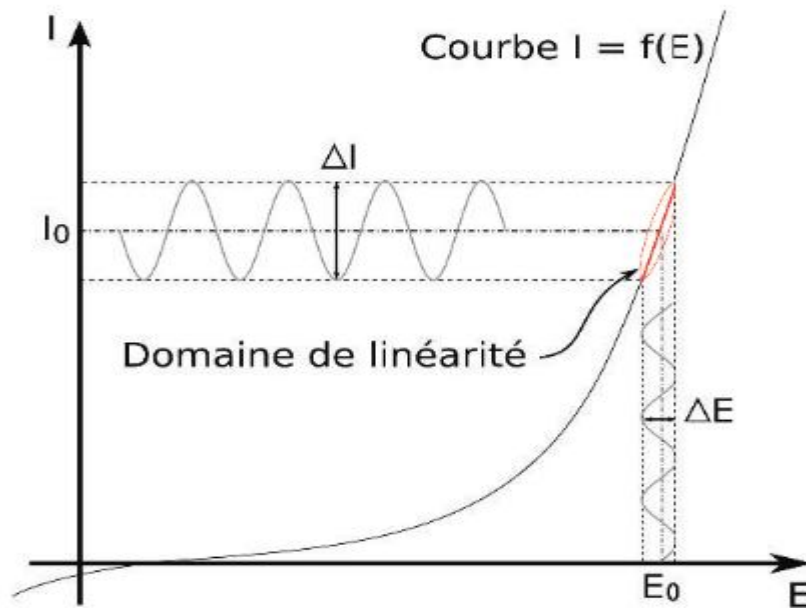
#### 2.2.4. Equilibre du système

La mesure d'un spectre SIE prend du temps. Le système mesuré doit être à un état d'équilibre pendant tout le temps de mesure. Une cause fréquente de problèmes dans les mesures et l'analyse par SIE est la dérive dans le système mesuré.

En pratique, un état d'équilibre peut être difficile à atteindre. La cellule peut être modifiée par adsorption des impuretés de la solution, la croissance d'une couche d'oxyde, l'accumulation de produits de réaction dans la solution, la dégradation du revêtement, ou les changements de température, pour ne citer que quelques facteurs.

Les outils d'analyse de la SIE peuvent donner des résultats très imprécis sur un système qui n'est pas à l'état stationnaire.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé « Figure 2.3 ».



**Figure 2.4. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation.**

Le signal d'excitation, exprimée en fonction du temps, est de la forme

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.4)$$

Où  $E_t$  est le potentiel au temps  $t$ ,  $E_0$  est l'amplitude du signal, et  $\omega$  est la fréquence radiale. La relation entre la fréquence  $\omega$  radiale (exprimé en radians / seconde) et la fréquence  $f$  (exprimée en hertz) est:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.5)$$

Dans un système linéaire, le signal de réponse,  $I_t$ , est décalé en phase ( $\phi$ ) et possède une amplitude différente de celle de  $I_0$ .

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.6)$$

Une expression analogue à la loi d'Ohm permet de calculer l'impédance du système en tant que:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.7)$$

Il est possible d'exprimer l'impédance en fonction complexe. Le potentiel est décrit comme :

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.8)$$

Et la réponse de courant :

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (2.9)$$

L'impédance est alors représentée par un nombre complexe,

$$Z_0 = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (2.10)$$

### 2.2.5. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte :

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution.

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. La chute ohmique est classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte  $R_e$  [52]. L'impédance de la chute ohmique est

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \quad (2.11)$$

#### 2.2.5.1. Impédance de la double couche

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [53]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité  $C$  est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Avec, } C = \epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (2.12)$$

Où  $C$  est la capacité,  $\epsilon$  la permittivité relative du diélectrique,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $A$  l'aire de réaction et  $e$  l'épaisseur du diélectrique.

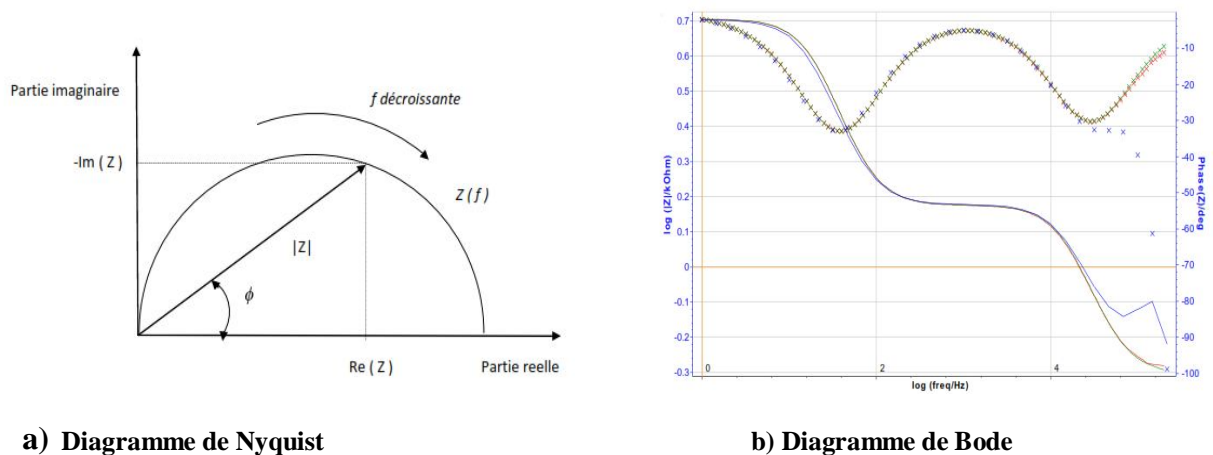
#### 2.2.5.2. Résistance de transfert de charge $R_{tc}$

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du électrique observée [54], elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , système à la réponse

#### 2.2.5.3. Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance

électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z(\omega)$  en abscisse et  $-Z(\omega)$  en ordonnée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\varphi_j$  sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques « Figure 2.5.a,b ».



a) Diagramme de Nyquist

b) Diagramme de Bode

**Figure 2.5(a,b). Représentation graphique des diagrammes de Nyquist et de Bode**

#### 2.2.5.4. Schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine, etc...) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance  $R$ , capacité  $C$ , inductance  $L$ ) associés aux phénomènes physico-chimiques observés [77-78-79].

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance  $R$ , la capacité  $C$  ou même l'inductance  $L$  dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L = jL\omega \quad (2.13)$$

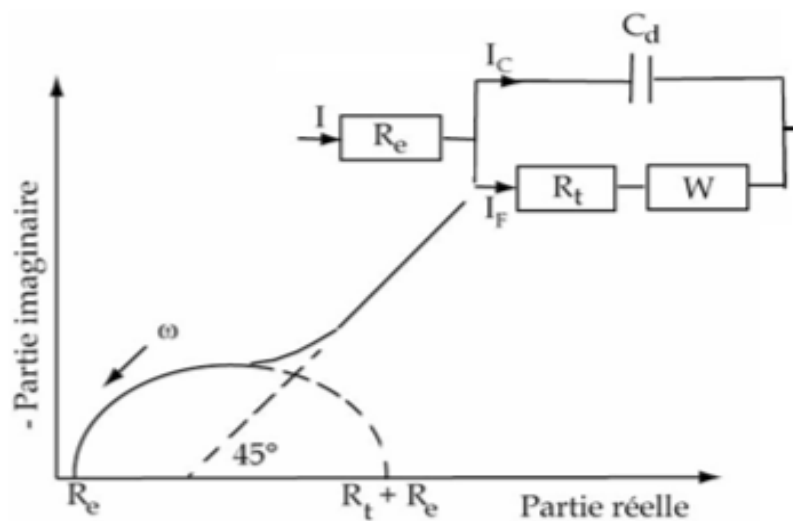
Qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple) [80].

D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg, qui caractérise les phénomènes de transport de masse (diffusion), qui apparaît lorsque le porteur de charge diffuse à travers un matériau.

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{j}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{j}} \quad \text{Ou} \quad Z_W = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{j2\pi f}} \quad (2.14)$$

Où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. L'impédance de Warburg est représentée dans le plan complexe, par une droite à 45° des axes « Figure 2.5. » [81].



**Figure 2.6. Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion**

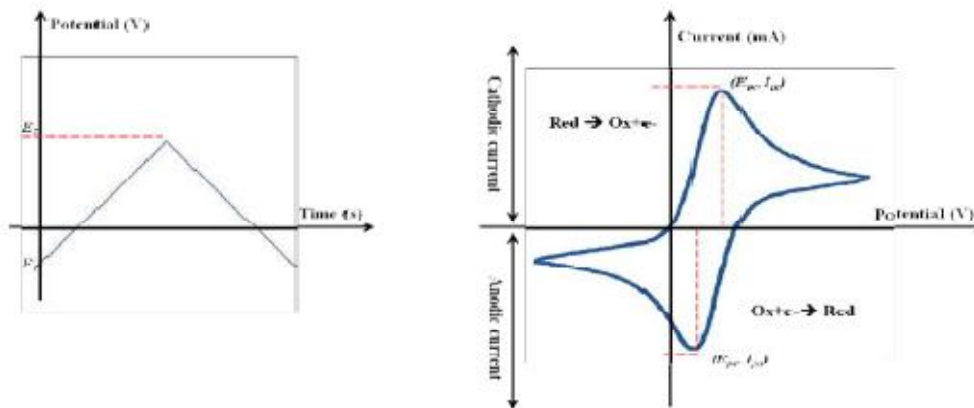
### 2.3. La voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique est définie comme une technique électrochimique stationnaire qui est couramment utilisée pour contrôler les processus qui se produisent sur la surface de l'électrode de travail. Cette technique est souvent employée en électrochimie grâce à sa capacité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite le caractériser.

#### 3.2.1. Principe :

La voltamétrie cyclique (ou voltampérométrie) repose sur l'application d'une différence

de potentiel électrique variable et contrôlée, entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le potentiel est appliqué sous la forme de balayage triangulaire (balayage aller et balayage retour) en fonction du temps. Cette technique consiste à étudier les propriétés de la réaction d'oxydoréduction qui se produit à l'interface de l'électrode de travail, suite au transport des ions de l'espèce électroactive, vers le substrat (électrode de travail). La réponse du système se présente par une courbe de courant, mesuré entre la contre électrode et l'électrode de travail, en fonction du potentiel appliqué  $I=f(E)$  (Figure 2.7).



**Figure 2.7 : Voltamétrie cyclique. (A) : forme du potentiel appliqué ( $E = f(t)$ ), (B) : réponse en courant  $I = f(E)$**

Dans un système réversible, le potentiel imposé au début est faible, parce qu'il n'y a pas encore de réaction d'oxydoréduction. En augmentant le potentiel imposé (lors du balayage aller), la réaction d'oxydation devient favorable, pour que les espèces réduites au voisinage de l'électrode s'oxydent avec transfert d'électron vers l'électrode de travail, favorisant la diffusion des espèces réduites vers la surface de l'électrode.

L'augmentation du potentiel imposé au cours de temps, favorise et accélère le transfert de l'espèce réductrice de la solution vers l'électrode où elle sera oxydée. Le transfert des électrons vers la surface, augmente, au fur et à mesure, l'intensité du courant mesuré jusqu'à un maximum ( $E_{pa}$ ). Cela s'explique par la diminution progressive des réactifs de la solution à proximité de l'électrode de travail, le processus de diffusion des espèces réduites devenant de plus en plus limitant.

En absence de réaction chimique, il y a que le courant capacitif, mais, dès qu'une réaction chimique se déclenche à la surface du substrat (l'électrode de travail), le courant augmente. Il atteint un maximum avant d'atteindre un palier. Cette forme particulière se traduit par l'augmentation de la concentration des substances électro-chimiquement actives à proximité de l'électrode de travail.

Le balayage retour offre des informations sur la réversibilité de la réaction électrochimique, suite à la détermination de l'intensité de courant faradique enregistrée. Le tracé présentera un deuxième pic (de réduction) qui indique l'intensité du courant cathodique résultant de la réduction de l'espèce oxydée produite au cours de balayage aller et présente au niveau de la couche de diffusion [82].

## **2.4. Conclusion**

Dans ce chapitre nous nous sommes consacrés à détailler les techniques électrochimiques d'analyse. Ces techniques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en oeuvre, elles peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré, seules les techniques qui ont été utilisées sont détaillées. En l'occurrence, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la voltampérométrie cyclique (VC) et. La principale propriété de la VC est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydo-réduction produisant à l'interface de l'électrode. SIE a été largement utilisée pour étudier la cinétique des réactions aux électrodes, elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres de transfert de charge et les études de structure du double couche, les propriétés interfaciales d'une surface d'électrode et sa capacité pour la caractérisation des interfaces électrode/électrolyte. Elle est une méthode utile pour rechercher l'état de la surface de l'électrode après modification [82].

*Chapitre 03:*  
*Synthèse bibliographique.*

## Chapitre 03 :

## *Synthèse bibliographique.*

---

### 3.1. Introduction

La quantité élevée de L'acide urique (AU) est un facteur précipitant pour la goutte et les maladies rénales ainsi qu'un facteur de risque important pour le syndrome métabolique et les maladies cardiovasculaires. Pour cette raison la détection de ce composé est indispensable

Par conséquent, il est essentiel de développer des méthodes de détection simples et robustes pour l'analyse routine de l'AU chez les patients.

Habituellement, l'AU, et l'acide ascorbique (AA) et la dopamine (DA) coexistent dans les fluides corporels extracellulaires, mais ce sont des symptômes de différentes maladies. La concentration de DA (en micromole) est comparativement inférieure à celle de AA (en millimole) dans les fluides corporels et donc la détermination de l'AU rencontrant généralement une interférence de AA plutôt que de DA

Tous ces métabolites sont électrochimiquement actifs et sont donc appropriés pour les détections électroanalytiques. Aux électrodes traditionnelles, les deux indicateurs vitaux sont oxydés à un potentiel d'oxydation similaire et les pics voltamétriques généralement s'interfèrent et donc difficiles à déterminer de manière sélective.

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 AA. Les méthodes de détection sont soit la détection sélective de AU, soit l'identification simultanée de AU, AA et DA .

Jusqu'à présent, plusieurs électrodes modifiées ont été développées pour la détection de l'AU, notamment des électrodes de luminol polymérisé électrochimiquement , en nanoparticules de platine et d'or (nanoAu) sur une

électrode de carbone vitreux, en pâte de carbone prétraité électrochimiquement, des nanotubes de carbone, électrodes en graphite traitées électrochimiquement [1]...etc.

### 3.1.1. Quelques études appliquées sur l'oxydation de l'acide urique (AU)

S. Ashok Kumar et ses collaborateurs ont élaboré un nouveau capteur pour la détection sélective de l'acide urique en présence d'acide ascorbique et de la dopamine en utilisant une couche de luminol polymérisé. Une couche de luminol polymérisé électrochimiquement sur une surface d'électrode de carbone vitreux (ECV) a été utilisée comme capteur pour la détection sélective de l'acide urique (AU) en présence d'acide ascorbique (AA) et de dopamine (DA). La Voltamétrie cyclique a été utilisée pour évaluer les propriétés électrochimiques de l'électrode modifiée par couche de poly (luminol). La microscopie électronique à balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM) ont été utilisés pour les caractérisations de surface. L'ECV nu n'a pas réussi à distinguer les pics d'oxydation des AA, DA et AU dans une solution tampon phosphate (pH 7,0), tandis que l'électrode modifiée au poly (luminol) pourrait les séparer efficacement. En voltampérométrie différentielle d'impulsion (DPV), le GCE modifié pourrait séparer les pics AA et DA de AU, permettant la détection sélective de AU. L'efficacité de l'électrode préparée a été démontrée dans des échantillons d'urine humaine [83].

S. Thiagarajan et S.M. Chen ont préparé un nouveau biocapteur par la déposition électrochimique de nanoparticules de platine et d'or (nanoAu) sur une électrode de carbone vitreux afin de caractériser et déterminer simultanément la dopamine, l'acide ascorbique et l'acide urique.

La couche modifiée de PtAu a été appliquée à l'oxydation électrocatalytique de la dopamine (DA), de l'acide ascorbique (AA) et de l'acide urique (UA) à pH 4,0 en utilisant des techniques de voltamétrie cyclique (VC) et de technique de voltamétrie différentielle à impulsions (DPV). L'électrode modifiée était très efficace non seulement pour détecter la DA, l'AA et l'AU individuellement, mais

également pour l'identification simultanée de ces espèces dans un mélange. Les pics d'oxydation interférents de DA, AA et UA ont été résolus en trois pics de voltmmètrie bien définis dans la VC. Les pic de d'intensité obtenus à partir de VC et DPV ont augmenté linéairement avec la concentration. AA et AU pouvaient être déterminés dans des intervalles de 0,103-1,65 , 0,024-0,384 et 0,021-0,336 mm, respectivement. De plus, l'électrode modifiée présente également une bonne sensibilité et stabilité. [84]

### 3.2. Étude la sensibilité d'une électrode modifiée composé de polyaniline et de fer pour détecter l'acide urique

En raison des restrictions d'accès au laboratoire a cause de l'épidémie de COVID-19 nous avons décidé de prendre en exemple une étude réalisée pour la détection de l'acide urique par une électrode modifiée a base de polyaniline.

Le travail a été réalisé par *Mani Govindasamy* et ses collaborateurs sous le titre « Sensitive and Selective Determination of Uric Acid Using Polyaniline and Iron Composite Film Modified Electrode » [1].

#### 3.2.1. Introduction

L'électrode modifiée à été préparée à partir d'un composé simple et peu coûteux constitué de polyaniline et de fer (PANI-Fe)

La réponse de l'électrode à été analysée par la spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltamétrie cyclique.

Le composé PANI-Fe a été utilisé pour modifier la surface d'une électrode de carbone vitreux (ECV), l'électrode modifiée résultante (PANI-Fe / CV) a montré une bonne activité lors de l'oxydation de l'acide urique (AU).

Le capteur développé a fournit des réponses rapides et sensibles à l'AU. La limite de détection été de 21,5 nm alors que la sensibilité été de  $0,2981 \mu\text{m}^{-1} \text{cm}^{-2}$ . L'électrode à montrée une sélectivité élevée lors la détection de l'AU. En plus, l'électrode possédait a une bonne reproductibilité et répétabilité.

Ils ont préparé des particules de fer sous forme de composé de polyaniline (PANI / Fe) pour la détermination de la sensibilité de l'AU.

Le composé été préparé par une méthode directe à l'aide des produits peu coûteux et dispositifs simple. Le composé est un matériau d'électrode adapté à la détermination de l'AU

#### 3.2.2. Expérience

##### 3.2.2.1 Produits chimiques :

-L'aniline  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$

-l'acide urique  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$

- le chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$
- l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- l'eau bidistillée
- l'acétone  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
- L'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Chlorure de potassium KCl
- Le ferricyanure de potassium  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- Une solution tampon de phosphate salin (PBS) 0,1 M (pH 7,0), utilisée comme électrolyte de support.
- Le peroxydisulfate (PDS)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  , utilisé pour entamer une polymérisation.
- Une solution de bromure de cétyle triméthyle ammonium CTAB, utilisée comme tensioactif.
- Papier de polissage.

### 3.2.2.2 Appareils :

Dans une cellule à trois électrode ils ont utilisé une électrode de carbone en vitreux (ECV) comme électrode de travail (surface de 0,071 cm<sup>2</sup>), une électrode de référence Ag | AgCl (KCl) et un fil de platine comme contre-électrode. Des images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été acquises en utilisant un microscope électronique à balayage Hitachi S-3000 H et une analyse de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en utilisant EIM6ex Zahner (Kronach, Allemagne).

### 3.2.2.3. Préparation de PANI / Fe / ECV :

Une solution de CTAB 5 mM a été préparée dans 0,5 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Une solution d'aniline 40 mM 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  $\text{FeCl}_3$  0,05 M a été ajouté goutte à goutte à la solution précédente, l'agitation a été poursuivie pendant 30 min et la température a été maintenue en dessous de 0 ° C.

Ensuite, une solution de PDS 50 mM pré-refroidie a été ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline tout en agitant sur une période de 30 minutes.

Un précipité vert foncé s'est formé et 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 et redispersé dans de l'éthanol (1 mg ml).

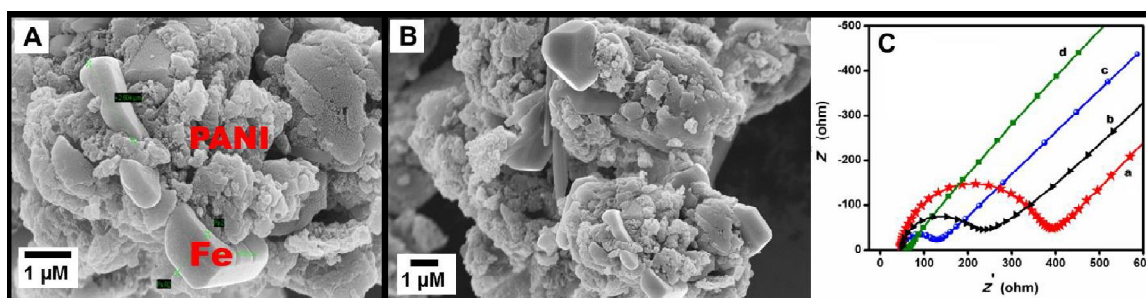
Ensuite, la surface du ECV a été polie avec un papier de polissage. La surface polie du ECV a

ensuite été lavée avec de l'eau et séchée dans un four à air. 5  $\mu\text{l}$  de PANI / Fe ont été déposés sur la surface ECV nettoyée et séchés.

### 3.2.3. Résultats et discussion :

#### 3.2.3.1 Caractérisation de PANI-Fe / ECV :

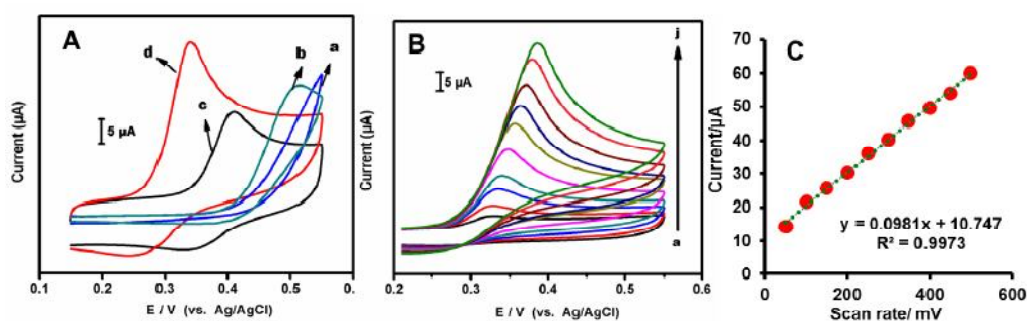
Image MEB de PANI-Fe a montré la présence de fibres PANI et de plusieurs particules de fer métallique (figures 1a et 1b). En outre, le composé est caractérisé par plusieurs pores et sites catalytiques. La morphologie indique que le composé peut avoir une grande surface spécifique qui pourrait être très utile pour les applications de détection électrochimique



**Figure 3.1.** A, B) Images MEB du composé PANI-Fe. C) Courbes SIE de : (a) ECV nue, (b) Fe / ECV, (c) PANI / ECV et (d) PANI-Fe / ECV

La figure 1C montre la EIS obtenu de ECV nue (a), PANI / ECV (b) et Fe / ECV (c) et PANI-Fe / ECV (d) dans 0,1 M KCl contenant 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ . Le modèle de circuit équivalent de Randles a été utilisé pour ajuster les données expérimentales et les mesures de SIE ont été représentées sous forme de tracé de Nyquist. Les diamètres de la partie demi-cercle des courbes étaient de l'ordre de ECV nue > PANI / ECV > Fe / ECV > PANI-Fe / ECV. Les valeurs  $R_{tc}$  (résistance au transfert de charge) des ECV nue, Fe / ECV, PANI / ECV, PANI-Fe / ECV sont respectivement de 361  $\Omega$ , 197  $\Omega$ , 108  $\Omega$  et 22  $\Omega$ . La valeur  $R_{tc}$  obtenue à PANI-Fe / ECV est 16, 9 et est 5 fois plus moins que le ECV nu, Fe / ECV et PANI / ECV, respectivement. Ainsi, PANI-Fe / ECV a la plus faible résistance d'électrode par rapport aux autres électrodes.

### 3.2.3.2 Oxydation de l'AU :



**Figure 3. 2 :** A) montre la La voltamétrie cyclique (VC) obtenues dans ECV nue (a), PANI / ECV (b), Fe / ECV (c) et PANI-Fe / ECV (d) dans un tampon phosphate (pH 7,0). ) Contenant  $3 \mu\text{M}$  d'AU. La vitesse de balayage est de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

B) Effet de la vitesse de balayage: voltamétrie cyclique de PANI-Fe / ECV de  $3 \mu\text{M}$  AU à différentes vitesses de balayage appliquées de 50 à  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (a = 50, b = 100, c = 150, d = 200, e = 250, f = 300, g = 350, h = 400, i = 450 et j =  $500 \text{ mV s}^{-1}$ ).

C) Tracer entre le taux de balayage (mV) et le courant d'oxydation de AU ( $\mu\text{A}$ ).

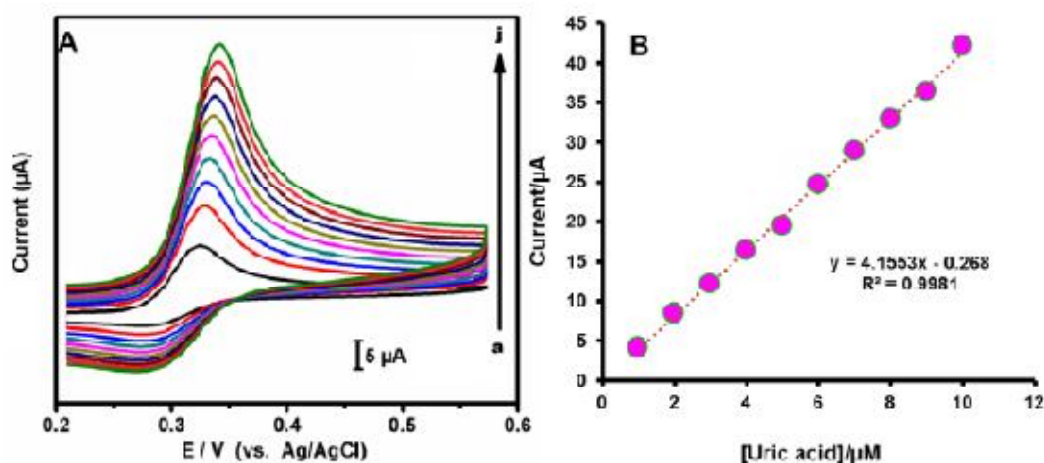
L'ECV non modifié présente une faible capacité à oxyder l'AU. A comparaison avec l'électrode non modifiée, PANI / ECV et Fe / ECV ont montré une meilleure oxydation du AU; cependant le pic d'oxydation observé à un potentiel plus élevé. D'autre part, PANI-Fe / ECV a montré une excellente capacité à oxyder l'UA à un très faible potentiel.

Il a été observé que le pic d'oxydation de l'AU à PANI-Fe / ECV était de  $0,32 \text{ V}$ , soit environ  $80 \text{ mV}$  moins inférieure à Fe / ECV et soit environ moins inférieure  $180 \text{ mV}$  à PANI / ECV.

Les résultats de VC ont montré que le complexe PANI-Fe possède une grande surface spécifique, une conductivité élevée et des sites catalytiques abondants et ces caractéristiques du composé ont favorisé la capacité d'oxydation élevée obtenue du composé.

L'influence des différentes vitesses de balayage vers la réaction d'oxydation de AU à PANI-Fe / ECV est étudiée (Fig. 2B). Le pic de courant d'oxydation d'UA a été augmenté linéairement avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

## 3.2.3.3 Détermination de l'AU :



**Figure 3.3.** A) VC obtenus à PANI – Fe / ECV dans un tampon phosphate (pH 7,0) contenant différentes concentrations de AU (1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 et 10,0  $\mu\text{M}$ ).

B) Tracer entre [AU] ( $\mu\text{M}$ ) et le courant de réponse ( $\mu\text{A}$ ).

La figure 3a montre les courbes de voltamétrie cyclique obtenues pour PANI-Fe / ECV dans une solution tompon de phosphate contenant différentes concentrations d'AU. Comme le montre la figure, le pic de d'intensité anodique correspondant à l'oxydation de l'AU augmente linéairement avec l'augmentation des concentrations en AU. Le graphique entre les concentrations en AU et les courants de réponse correspondants a montré une bonne linéarité avec une pente de  $4,1553 \mu\text{A} / \mu\text{M}$ .

**Tableau 3.1. Comparaison des paramètres analytiques pour la détermination de l'AU à l'électrode modifiée PANI – Fe avec les travaux**

Electrode	Intervalle linéaire/ $\mu\text{M}$	Limite de détection/ $\mu\text{M}$	Réf
Nanoparticules de platine et d'Or	20-336	0.015	[83]
Luminol polymérisé électrochimique	15.9-333.3	0.015	[84]
PANI-Fe	0.05-3860	21.5	[1]Ce travail

## 3.4. Conclusion :

En résumé, une plate-forme de détection de l'AU a été démontrée à l'aide du composé PANI – Fe. La formation réussie du composé a été révélée par MEB. Les études SIE ont révélés que le composé a une conductivité électrique élevée à l'interface solution-électrode. Les études VC ont révélé que le composé a une excellente capacité à l'oxydation de l'AU à un potentiel très faible.

*CONCLUSIONS GENERALES  
ET PERSPECTIVES*

---

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

---

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

La détection de très faibles concentrations d'espèces chimiques et biologiques représente un enjeu de plus en plus important dans des domaines comme la santé et l'environnement. En effet, la détection de molécules biochimiques, à l'aide 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.

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.

Les principaux travaux présentés dans ce mémoire ont été développés pour la détection de l'AU, notamment des électrodes modifiées à base de polyaniline

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 [8].

Les études SIE ont révélés que les électrodes modifiées à base de polyaniline ont une conductivité électrique élevée à l'interface solution-électrode.

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

*Références  
bibliographique*

## Références Bibliographiques

**[1]** Sensitive and Selective Determination of Uric Acid Using Polyaniline and Iron Composite Film Modified Electrode

*Mani Govindasamy<sup>1</sup>, Veerappan Mani<sup>1</sup>, Shen-Ming Chen<sup>1,\*</sup>, Anandaraj Sathiyar<sup>2</sup>,*

*Johnson Princy Merlin<sup>2</sup>, Vinoth Kumar Ponnusamy<sup>3</sup>,* 1 Department of Chemical Engineering and Biotechnology, National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan (ROC)

2 Department of Chemistry, Bishop Heber College (Autonomous), Tiruchirappalli-620 017, Tamil Nadu, India, 3Department of Medicinal and Applied Chemistry, Kaohsiung Medical University, Kaohsiung City-807, Taiwan.

**[2]** : [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).

**[3]** : [14] D. OUKIL, « préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPY/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> : Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique » , Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2007).

**[4]**: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.

**[5]** : Georges Hasch, Les capteurs en instrumentation industrielle.

**[6]** : Gwenaëlle Toulminet, Généralités sur la chaîne d'acquisition des données et sur les capteurs (Chapitre 1), 2002-2003.

**[7]** : Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet "Capteurs chimiques et biochimiques", Techniques de l'Ingénieur, Doc. R 420 ; pp. 1-19.

**[8]** : 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).

**[8]** : Laurent Elisabeth, "matériaux mésomorphes à empreinte moléculaire pour le développement d'un capteur de pesticides", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier,

Toulouse, (2008).

[9] : 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).

[10] : S. Sukanuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi, "SO<sub>2</sub> gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism", Solid State Ionics, Vol. 126 (1999) ,pp. 175-179.

[11] : 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.

[12] : 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).

[13] : 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.

[14] : ThanhThuy N (2013) Microbiocapteurs conductimétriques utilisant des oxydoréductases de la conception à l'application à l'environnement et l'agroalimentaire. Université Claude Bernard-Lyon.

[15] : P. Fabry, C.Gondran. Capteurs électrochimiques. Paris: Ellipses Edition Marketing.2008.Pages multiples.

[16] : Humenyuk.I. « développement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ». Thèse de l'institut national des sciences appliquées deToulouse.2005.

[17] : S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011

[15] : W. Vastarella: "Enzyme modified electrodes in amperometric biosensors", PhD thesis,2001 .

[18] : 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

Chimimiques.1998.

[19] : Ben Ali, M., et al., Materials Science and Engineering, 1998: p. C6: p.53-58.

[20] : 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.

[21] : 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.

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

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

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

[25] : 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.

[26] : 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.

[27] : 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.

[28] : 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.

[29] : Midgley, D. and K. Torrance, Potentiometric water analysis. 1991. second edition.

[30]: 1. Sylvain SADERNE. 2013. L'acide urique: Une molécule physiologique pouvant être pathologique, p 13.

[31] : 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.

[32]: R. A. PATTERSON, E. T. M. HORSLEY, D. S. LEAKE , J. Lip. Res, 44 (2003) 512-520.

[33] : P. LETONTURIER « Peut-on prévenir le vieillissement ? Pour un vieillissement

réussi ». *Press Med.*, 31 (2002) 1173-1183.

[34]: T. P. WHITEHEAD, G. H. G. THORPE, S. R. J. MAXWELL, *Anal. Chim. Acta*, 266 (1992) 265-277.

[35]: C. K. M. CHOY, I. F. F. BENZIE, P. CHO, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci*, 41 (2000) 32293-3298.

[36]: R. GOGIA, S. P. RICHER, R. C. ROSE, *Curr. Eye. Res.*, 17 (1998) 257-263.

[37]: K. SHI et K.K SHIU, *Electroanalysis*, 13 (2001), 1319-1325,.

[38]: H.A JINNAH, *Dis .Model. Mech*, 2 (2009), 116-121

[39]: J. PREMKUMAR, S.B KHOO, *J.Electroanal.Chem*, 576(2005),105-112.

[40]: C.R. RAJ, T. OHSAKA, *J.Electroanal.Chem*,540 (2003),69-77.

[41]: F. FICHTER, W. KERN, *Chim. Acta*, 9 (1926) 429-441.

[42]: W. A. STRUCK, P. J. ELVING, *Biochemistry*, 4 (1965) 1343-1353.

[43]: H. Karimi-Maleh, & A. A. Ensafi, H, Beitollahi,V, Nasiri, M. A. Khalilzadeh & P.

[44]: D. Erdogan, H. Gullu, M. Caliskan, E. Yildirim, M. Bilgi, T. Ulus, et al. 2005. Relationship of serum uric acid to measures of endothelial function and atherosclerosis in healthy adults *Int J Clin Pract*, 59,

[45]: Y. Chen, B. Xu, W. Sun, J. Sun, T. Wang, Y. Xu, et al. 2015. Impact of the serum uric acid level on subclinical atherosclerosis in middle-aged and elderly chinese *J Atheroscler Thromb*,

[46]: L.G. Sánchez-Lozada, M.A. Lanás, M. Cristóbal-García, F. García-Arroyo, V. Soto, D. Cruz-Robles, et al. 2012. Uric acid-induced endothelial dysfunction is associated with mitochondrial alterations and decreased intracellular ATP concentrations *Nephron Exp Nephrol*.

[47]: C. Cicerchi, N. Li, J. Kratzer, G. Garcia, C.A. Roncal-Jimenez, K. Tanabe, **et al.** 2014. Uric acid-dependent inhibition of AMP kinase induces hepatic glucose production in diabetes and starvation: evolutionary implications of the uricase loss in hominids. *FASEB*

[48]: G. Ciric-Marjanovic, "Recent advances in polyaniline research: polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications," *Synthetic Metals* 177 (2013) p. 1- 47

[49]: Aggoune Med Salah, Contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques dithiolethiones durant l'électro polymérisation de l'aniline, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla (2009)

[50]: Amelie Champagne, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés

de la polyaniline, Mémoire de maître des sciences, Université Laval, Québec (2011)

[51] J-E. Torres. H. Hu. J.M. Saniger; Comparison of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> gas adsorption on Semiconductor polyaniline thin films. *Revista Mexicana de Fisica* 51 (2005) p.482

[52] 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

[53] M. Ibrahim. Polyaniline-oxyde de titane: un composite pour la récolte et le stockage d'énergie [en ligne], Université Libanaise (2011) p.51-52 Disponible sur: <<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00740808/document>> consulté le (13/10/2014)

[54] A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Talanta* 38 (1991) p.815-837

[55] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003)

[56] A. Boyle, J-P. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys* 30 (1992) p.265

[57] A. Malinauskas, *Polymer* 42 (2001) p.3957

[58] P.N Adams, P.J.Laughlin, A.P. Monkman, A.M. Kenwright, *Polymer* 37(15) (1996) p.3411

[59] A. Pron, F. Genoud, C. Menadro, M. Nechtschein, *Synth. Met* 25 (1998) p.193

[60] A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Review, Talanta* 38(8) (1991) p.815

[61] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, *Bulletin de l'Union des Physiciens* 95 (2001) p.581

[62] E. M. Genies; A. Boyle; M. Lapkowski; C. Tsintavis, *Synthetic Metals* 36 (1990) p.139.

[63] C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia. *J. Appl. Phys* 79 (1996) p.2745.

[64] M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Electroanal. Chem* 43 (1973) p.267

[65] Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J*

[66] Thèse Présentée et soutenue publiquement le 19/10/2017. Par TOUATI Amina Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Badji Mokhtar Annaba Thème :Élaboration de nouveaux capteurs chimiques et biocapteurs sélectifs pour la détection du Zinc et de l'urée dans les milieux réels.

[67] : STEPHANE GASTAUD. Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat,

---

INSA de Lyon, 2002, N°d'ordre : 02ISAL009.

**[68]** : CHRISTOPHE MENDIBIDE. Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, N°d'ordre: 03ISAL 0039. PP. 34-43.

**[69]** : BOUNOUGHAZ MOUSSA. Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Unive: LAVAL, 1993. PP. 23-25.

**[70]** : Monk P.M.S., Mortimer R.J., and Rosseinsky D.R., Electrochromism: fundamentals and applications. 2008: Wiley-VCH.

**[71]** : Bard A. and Faulkner L., Electrochemical methods : Fundamentals and applications. John Miley & sons, Inc. 2001.

**[72]** : Ribaut C., Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).

**[73]** : BOUDIEB Naïma Mémoire de Magister Evaluation Des Performances Des Peintures Par Des Techniques Electrochimiques Université M'Hamed Bouguerra – Boumerdes 2008.

**[74]** : J. Newman : Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. J.Electrochem. Soc., 117(2), 198–203, 1970.

**[75]** : S. Amokrane et J. P. Badiali : *Modern aspects of electrochemistry*, chapitre Analysis of the capacitance of the metal–solution interface, pages 1–91. Numéro 22. Plenum press,1992.

**[76]** : DAVID LOVEDAY, PETE PETERSON, BOB RODGERS. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy.JCT Coatings Tech.

**[77]** : STEPHANE GASTAUD. Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N°d'ordre : 02ISAL009.

**[78]** : CHRISTOPHE MENDIBIDE. Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, N°d'ordre: 03ISAL 0039. PP. 34-43.

**[79]** : E. L. DIN-STIRBU. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium

---

utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage .Thèse de doctorat. INSA de Lyon , 2005.PP46-48.

**[80]** : S. Hong et L. Tai-Chin : Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development. Rapport technique 31, Solartron, 1996.

**[81]** : MELHA. NAZAF. Développement de nouveaux primaires anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés. Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, 2005.

**[82]** : THESE de DOCTORAT EN COTUTELLE ENTRE L'UNIVERSITE DE LYON & L'UNIVERSITE DE MONASTIR Opérée au sein de L'Université Jean Monnet à Saint-Etienne & L'Institut Supérieur de Biotechnologie de Monastir à l'Université de Monastir Soutenue publiquement le 21/10/2016, par : Dejlá SBOUI.Développement et évaluation d'un micro-biocapteur électrochimique pour l'immuno-détection en temps réel de Legionella pneumophila dans les échantillons environnementaux

**[83]** S. Thiagarajan, S.-M. Chen, Talanta, 74 (2007) 212.

**[84]** .S.A.Kumar,H.W.Cheng,S.M.Chen,Electroanalysis,21(2009)2281.

## 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. بفضل حساسيتها العالية ، غالباً ما تكون المستشعرات الكهروكيميائية هي الأكثر استخداماً في أي تحليل كهروكيميائي وتم تطويرها على نطاق واسع خلال العقدين الماضيين. أخذنا كمثال دراسة أجريت للكشف عن حمض اليوريك بواسطة قطب كهربائي معدل يعتمد على البوليانيلين. تم إثبات اكتشاف AU باستخدام مركب PANI-Fe ، وقد أظهرت دراسات SIE أن المركب لديه توصيل كهربائي عالي في وسط المحلول الكهربائي. كشفت دراسات VC أن المركب لديه قدرة أكسدة ممتازة لحمض اليوريك (AU) مع جهد كهربائي منخفض

**كلمات مفتاحية:** الحساسات الكهروكيميائية ، البوليمرات، التحفيز الكهربائي ، حمض اليوريك

## 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. 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 nous avons pris en exemple une étude réalisée pour la détection de l'acide urique par une électrode modifiée a base de polyaniline.

La détection de l'AU a été démontrée à l'aide du composé PANI – Fe. Les études EIS ont révélés que le composé a une conductivité électrique élevée à l'interface solution-électrode. Les études VC ont révélé que le composé a une excellente capacité à l'oxydation de l'AU à un potentiel très faible

**Mots clés:** capteurs électrochimiques, Polymères conducteurs, électrocatalyse, acide urique

## Abstract:

The high amount of Uric acid (AU) 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 operate. Thanks to their high sensitivity, electrochemical sensors are often the most used for any electrochemical analysis and have been widely developed during the last two decades.

We took as an example a study carried out for the detection of uric acid by a modified electrode based on polyaniline.

The EIS studies revealed that the composite has high electrical conductivity at solution-electrode interface. The electrochemical studies revealed that the composite has excellent electrocatalytic ability towards oxidation of UA at very low overpotential.

**Keywords:** electrochemical sensors ,Conducting polymers, electrocatalysis, , Uric acid