

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



**République Algérienne Démocratique et  
Populaire**



**Ministère de L'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique**

**Université Abbas Laghrou Khenchela**

**Faculté de Sciences & de technologie**

**Département de Génie Industriel**

**Mémoire de fin d'étude**

En vue de l'obtention du Diplôme de Master "LMD"

Spécialité : **Génie des procédés et environnement**

**Thème :**

**Développement d'électrodes modifiées par matrice à  
empreintes moléculaires électrochimiques pour la  
détection de l'acide ascorbique**

**Présenté par :**

**Rabehi lilya**

**Bouakkez widad**

**Encadré par :**

**Dr. MECHERL.N.**

**Soutenue le /09/2020**

**Jury de Soutenance :**

**Président : A. Beicha**

**Examineur : S. Bahlouli**

**Promotion 2019/2020**

# Remerciements

*Ce travail a été effectué au laboratoire chimie et biologique de l'Université Abbas Laghrour Khenchela.*

*Nous souhaitons ici remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à l'élaboration de ces travaux.*

*Nous commençons par remercier dieu de nous avoir donné la force et nous aide afin de pouvoir accomplir ce travail.*

*Nous avançons remercions beaucoup Et respect à notre encadreur Dr. N. MECHERI, Doctoresse à l'université de Khenchela. Pour toute son aide, ses encouragements et ses conseils judicieux depuis notre le début de la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions aussi le président et les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.*



## Dédicace

Je dédie ce travail à :  
A mes chers parents ma mère Et mon père Pour leur patience,  
leur amour, leur soutien et leurs encouragements. 'implore de  
D+ieu tout puissant de vous donne bonne santé et longue vie A  
mes frères.

La fille de ma sœur Ayat.

A toute ma famille.

À la petite amie et Mon voisin Khadija.

Toutes les personnes que j'aime beaucoup.

Lilya



# Dédicace

*Je dédie ce travail à :*

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

*Je n'oublie pas mon mari bien-aimé et mon cher compagnon, vous avez mon plus grand respect et mes expressions de respect.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, A ma sœur Samah & abed alaalam et haroune que j'aime énormément. A la famille Bouakkez. Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter. A mes cousins et cousines. Meilleurs vœux de succès dans vos études. A tous es professeurs : Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération. A tous mes amie : nahla, imene N, sans oublier mon binôme que j'aime lilya. Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.*

*widad*

**Résumé**

Les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques.

Au cours de ce travail, nous avons modifié une électrode de platine électrochimiquement par le polymère conducteur le polyaniline. La caractérisation de cette électrode s'est faite à l'aide d'une sonde redox par voltamétrie cyclique. Nous avons par la suite démontré la possibilité d'appliquer le système élaboré comme capteur pour la détection d'acide ascorbique. En effet, l'électrode modifiée Pt/PAN/NIP présente une sensibilité de  $0,8695 \text{ A/mol.L}^{-1}$  définie sur un domaine de linéarité de 0 à  $2.10^{-4} \text{ M}$  d'acide ascorbique.

Mots clés : les polymères conducteurs ; capteur ; MIPs ; électrode de platine ; polyaniline.

**Abstract**

Conductive polymers are the subject of great interest in the electronics industry. They offer the advantage of modular and flexible mechanical characteristics of plastic materials that conventional conductive materials do not have.

During this work, we have modified a platinum electrode electrochemically with the conductive polymer poly-aniline. The characterization of this electrode was done using a redox probe by cyclic voltammetry. We subsequently demonstrated the possibility of applying the developed system as a sensor for the detection of ascorbic acid. Indeed, the modified Pt / PAN / NIP electrode has a sensitivity of  $0.8695 \text{ A / mol.L}^{-1}$  defined over a linearity range of 0 to  $2.10^{-4} \text{ M}$  of ascorbic acid.

**Keywords:** Conductive polymers ; sensors ; MIPs ; platinum electrode ; polyaniline.

## ***Liste des abréviations***

---

<b>CEC</b>	<b>: Electrochromatographie</b>
<b>CELT</b>	<b>: Charging Energy Limited Tunneling</b>
<b>CPL</b>	<b>: Chromatographie en phase liquide</b>
<b>DHA</b>	<b>: acide de hydro-L-ascorbique</b>
<b>EC</b>	<b>: Electrophorèse capillaire</b>
<b>EDTA</b>	<b>: Acide tétraacétique de l'éthylènediamine</b>
<b>Epa</b>	<b>: potentiels d'oxydations</b>
<b>Epc</b>	<b>: potentiels de réductions</b>
<b>Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup></b>	<b>: Ferricyanure</b>
<b>Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup></b>	<b>: ferrocyanure</b>
<b>HK<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>: l'hydrogénophosphate de potassium</b>
<b>HOMO</b>	<b>: Highest Occupied Molecular Orbital</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>: d'eau oxygénée</b>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>: d'acide sulfurique</b>
<b>LUMO</b>	<b>: Lowest unoccupied Molecular Orbital</b>
<b>MIP</b>	<b>: polymère à empreinte moléculaire (<i>Molecularly Imprinted Polymer</i>)</b>
<b>PA</b>	<b>: polyacétylène</b>
<b>PANI</b>	<b>: Polyaniline</b>
<b>PBS</b>	<b>: tampon phosphate salin (<i>phosphate buffered saline</i>)</b>
<b>PC</b>	<b>: polymères conducteurs</b>
<b>PCE</b>	<b>: Polymères conducteurs extrinsèques</b>
<b>PCI</b>	<b>: Polymères conducteurs intrinsèques</b>
<b>PPC</b>	<b>: Complexe de pré-polymérisation</b>
<b>PPP</b>	<b>: polyparaphénylène</b>
<b>PPy</b>	<b>: Polypyrrole</b>

<b>Pt</b>	<b>: l'électrode de platine</b>
<b>PTh</b>	<b>: polythiophene</b>
<b>S</b>	<b>: La pente</b>
<b>SBSE</b>	<b>: Stir Bar Sorptive Extraction</b>
<b>SPE</b>	<b>: Extraction sur phase solide</b>
<b>SWV</b>	<b>: Voltampérométrie à signaux carrés (<i>Square Wave</i></b>
<i>Voltammetry</i> )	
<b>UV</b>	<b>: Ultra-violet</b>

## Liste des figures

---

### Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Structure de quelques polymères organique conducteurs.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Structure de bandes des polymères conducteurs.....	6
<b>Figure I.3:</b> Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système conjugué .....	9
<b>Figure I.4 :</b> situe la conductivité des polymères organiques.....	10
<b>Figure I.5:</b> Quelques applications des polymères conducteurs.....	12
<b>Figure I.6:</b> Principe d'un capteur .....	16
<b>Figure I.7 :</b> Courbe d'étalonnage d'un capteur .....	17
<b>Figure I.8:</b> Principe de fonctionnement d'un capteur bio (chimique).....	21
<b>Figure I.9 :</b> Schéma d'un capteur redox.....	24
<b>Figure I.10:</b> Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice .....	25

### Chapitre II

<b>Figure. II.1:</b> Nombre de publications sur les polymères à empreintes moléculaires de 1994 à 2010 .....	32
<b>Figure II.2:</b> Représentation graphique du processus d'impression moléculaire .....	33
<b>Figure II.3:</b> Les monomères fonctionnels les plus couramment utilisés .....	35
<b>Figure II.4 :</b> Différents types d'agents réticulants.....	36
<b>Figure II. 5:</b> Principe de préparation des MIPs.....	38

### Chapitre II

## Liste des figures

---

<b>Figure III.1</b> : Appareillages de mesures électrochimiques .....	44
<b>Figure III.2</b> : Cellule électrochimique.....	45
<b>Figure III.3</b> :L'électrode de référence .....	46
<b>Figure III.4</b> : La contre électrode ou électrode auxiliaire .....	46
<b>Figure III.5</b> : Électrode en platine.....	47
<b>Figure III.6</b> : Nettoyage de l'électrode de Platine.....	48
<b>Figure III.7</b> : Structure chimique de l'acide ascorbique.....	50
<b>Figure III.8</b> : Produits utilisés.....	52
<b>Figure III.9</b> : Voltamogramme cyclique d'un couple redox.....	53
<b>Figure III.10</b> : Superposition de la tension carrée symétrique à une tension en escalier .....	54
<b>Figure III.11</b> : Allure de la commande de potentiel impose en fonction du temps en.....	54
Voltammétrie a vague carrée.	
<b>Figure III.12</b> : Evolution temporelle des courants capacitif, faradique et total suite à une Impulsion de potentiel .....	55
<b>Figure III.13</b> : Voltamogramme a signaux carre représentatif des courbes obtenues avec la méthode.....	56
<b>Figure III.14</b> : Voltampérogramme résultant d'une impulsion «ondes carrées ».I1, I2 et $\Delta I$ représentent respectivement, le courant aller, le courant retour et le rapport entre les deux courants I1, I2, pour un couple Oxydant-réducteur.....	57
<b>Figure III.15</b> : électro déposant un film de PANI sur une électrode PANI/Platine.....	58
<b>Figure III.16</b> : Voltamogrammes de DPV relatives à la détection d'acide ascorbique dans un milieu de PBS (0,1M), pH=7.....	59

## Liste des figures

---

**Figure III.17:** Courbe d'étalonnage relatif à la détection d'acide ascorbique ..... 59

## ***Liste des tableaux***

---

### **Chapitre I**

**Tableau I.1** : Exemples de capteurs passif..... 19

**Tableau I.2** : Exemples de capteurs actifs ..... 20

### **Chapitre III**

**Tableau III.1** : Propriétés chimiques de l'acide ascorbique.....51

**Tableau III.2** : Propriétés physiques de l'acide ascorbique ..... 51



## TABLE DES MATIERES

---

Remerciements.....	i
Dédicace .....	ii
Résumé .....	iv
Abstract .....	iv
Lise des abréviations .....	v
Liste des figures .....	vii
Liste des tableaux .....	x
Introduction générale .....	1
<b><u>Chapitre I : Etude bibliographique</u></b>	
Introduction .....	3
<b>Partie I : Généralités sur les polymères conducteurs</b>	
I.1.Historiques .....	4
I.2.Définitions.....	4
I.2.1.Structure chimique.....	5
I.2.1.Structure électronique .....	5
I.3. Types de polymères conducteurs .....	6
I.3.1. Polymère conducteur électronique.....	6
I.3.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) .....	6
I.3.1.2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	7
I.3.2. Polymères conducteurs ioniques.....	7
I.4. propriétés des polymères conducteurs .....	7
I.4.1. Aspects généraux des polymères conducteurs.....	7
I.4.2. Dopage des polymères conducteurs.....	8
I.4.3. Conduction et mobilité des polymères conducteurs .....	9

I.4.4 Transport électronique dans les polymères conducteurs.....	10
I.4. Les applications potentielles des polymères conducteurs organiques.....	11
I.6. La Synthèse des polymères conducteurs organiques.....	12
I.6.1. La synthèse chimique.....	13
I.6.2. La synthèse électrochimique.....	13
I.6.2.1. Polymérisation cathodique.....	13
I.6.2.2. Polymérisation anodique.....	14
I.6.2.2.1. Le milieu électrolytique.....	14
I.6.2.2.2. Potentiel de formation.....	15
I.6.2.2.3 La chute ohmique.....	15
I.6.2.2.5 Synthèse de la polyaniline.....	15

**Partie II : Généralités sur les capteurs**

II.1. Définition.....	16
II.2. Caractéristiques métrologiques d'un capteur.....	17
II.2.1. Etalonnage.....	17
II.2.2. Étendue de mesure.....	17
II.2.3. Domaine de linéarité.....	18
II.2.4. Sensibilité (s).....	18
II.2.5. Temps de réponse.....	18
II.2.6. Précision.....	18
II.2.7. Reproductibilité ou respectabilité.....	18
II.2.8. Sélectivité.....	19
II.2.9. Grandeurs d'influence.....	19
II.3. Les différents types de capteurs.....	19
II.3.1. Capteur passif.....	19

II.3.2. Capteur actif .....	20
<b>II.4. Les biocapteurs .....</b>	<b>20</b>
II.4.1. Historique.....	20
II.4.2. Définition .....	21
II.4.3. Description du biocapteur.....	22
II.4.3.1. Les transducteurs .....	22
II.4.3.1.1. Transducteur optique.....	22
II.4.3.1.2. Transducteurs thermiques.....	22
II.4.3.1.3. Transducteurs mécaniques.....	23
II.4.3.1.4. Transduction électrochimique .....	23
Conclusion .....	25
Référence bibliographiques.....	27

**Chapitre II : Création d'un capteur électrochimique par la technique de l'empreinte moléculaire**

Introduction.....	32
I.1. Historique.....	32
I.2. Principe général de l'impression moléculaire .....	33
I.3. Définition des composants du système de polymérisation .....	34
I.3.1. Les amorceurs.....	34
I.3.2. Les cibles.....	34
I.3.3. Le monomère fonctionnel .....	34
I.3.4. L'agent réticulant .....	35
I.3.5. Le solvant porogène.....	36
I.4. Principe des MIPs.....	37

Conclusion.....	39
Référence bibliographiques.....	40

### Chapitre III : Dispositifs et techniques expérimentaux

Introduction.....	44
➤ <b>Partie I</b>	
I. Appareillage et dispositifs expérimentaux.....	44
I.1. Montage électrochimique.....	44
I.1.1. La Cellule électrochimique .....	44
I.1.1.1. L'électrode de référence.....	45
I.1.1.2. La contre électrode ou électrode auxiliaire .....	46
I.1.1.3. L'électrode de travail .....	46
I.1.1.3.1 Propriétés électrochimiques d'électrodes de travail .....	47
Nettoyage de l'électrode de Platine	
I.1.2 Un potentiostat – galvanostat .....	48
I.1.3. Un micro-ordinateur .....	48
I.1.4. La cage faradique.....	48
I.1.5. L'électrolyte .....	48
I.2. Produits chimiques et biologiques utilisés .....	48
I.2.1. acide ascorbique .....	49
I.2.1.1. Généralités.....	49
I.2.1.2. Structure .....	49
I.2.1.3 Propriétés physico-chimiques.....	50
I.2.2. La polyaniline.....	51
➤ <b>Partie II</b>	
II.1. La voltampérométrie cyclique .....	52
II.1.2. Application.....	53
II.2. Voltampérométrie à signaux carrés (SWV : Square Wave Voltammetry).....	53
II.2.1. Principe de la voltampérométrie à ondes carrées .....	57

II.3. .La Voltammétrie a signaux carres possède de nombreux avantages.....	57
II.3.1. Application.....	58
➤ <b>Partie III</b>	
III.1. Fonctionnalisation de l'électrode de platine Réalisation du dépôt .....	58
III.2. Application de la couche électro déposée à l'immobilisation de.....	59
Polyaniline pour la détection d'acide ascorbique	
Conclusion .....	60
Remarque importante.....	60
Référence bibliographiques.....	61
Conclusion générale.....	62

## ***Introduction générale***

---

Depuis plusieurs années, le recours à l'utilisation de capteurs électrochimiques pour la détection d'espèces chimiques ou biologiques en termes qualitatifs et quantitatifs dans le milieu hospitalier, dans l'industrie ou plus généralement dans l'environnement, est en constante évolution. Sur les trente dernières années, l'intérêt s'est principalement porté sur les techniques d'analyse de qualité selon des procédures dont les critères sont de plus en plus ciblés. La sélectivité et la précision des capteurs sont des caractéristiques mises en avant pour détecter au mieux les espèces voulues.

Aussi, depuis plusieurs années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. La conductivité de ces matériaux, qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs. Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, les batteries légères, la protection contre la corrosion, les blindages électromagnétiques, etc. Ces polymères conducteurs ont été découverts dans les années 70 par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid.

Le laboratoire des capteurs, instrumentation et procédés, université de Khanchela s'intéresse depuis des années à la modification des électrodes de nature métallique ou semi-conductrice par des macromolécules, des polymères, des bio polymères et des nanomatériaux pour la préparation des capteurs chimiques qui sont dédiés à la détection d'un analyte cible présent en solution. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la mise au point d'un capteur électrochimique pour la détection d'acide ascorbique.

- ✓ Le premier chapitre Porte sur une étude bibliographique est divisé en deux parties, La premier partie généralité sur les polymères conducteurs, leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques ainsi que leurs principales applications.

La deuxième partie présente des généralités sur les capteurs (Caractéristiques; Les différents types de capteurs).

✓ Le deuxième chapitre expose des travaux publiés afin d'expliquer la démarche suivie au cours de la préparation des MIPs ainsi que sur les utilisations qui en ont été faites.

✓ Dans le troisième chapitre est consacré à l'application de la couche électro déposée à l'immobilisation de la polyaniline pour la détection d'acide ascorbique.

Le manuscrit se terminera par une conclusion générale suivie des perspectives qui nous semble intéressantes pour améliorer le dispositif élaboré et pour son application dans d'autres analyses plus performantes.

# Chapitre I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Généré sur les polymères conducteurs et capteur

### Introduction

L'élaboration de matériaux sous forme de films minces par voie électrochimique présente un intérêt majeur dans plusieurs domaines d'applications : l'électronique, l'optique, la biologie et la nanotechnologie. Parmi ces monocouches, on peut citer celles qui sont à base de polymères conducteurs qui présentent à la fois les propriétés des polymères organiques (facilité de mise en forme, bonne propriété mécanique et forte résistance à la variation du pH) et des propriétés des semi-conducteurs (grâce à leur conductivité électrique qui peut être très élevée). Grâce à ces matériaux, la possibilité de modification des surfaces des électrodes conventionnelles s'est élargie puisque ces derniers ont acquis de nouvelles et intéressantes propriétés. Ces matériaux deviennent de plus en plus utilisés dans les diverses branches de la technologie telles que les séparations membranaires, la chromatographie, et les capteurs chimiques et biochimiques [1]. Nous commençons ce chapitre bibliographique par une description générale des polymères conducteurs. Nous montrons quelques exemples de polymères conducteurs existants actuellement. Une attention particulière est apportée à la polyaniline. Nous présentons également un état de l'art concernant les capteurs électrochimiques.

#### Partie I : Généralités sur les polymères conducteurs

##### I.1. Historiques

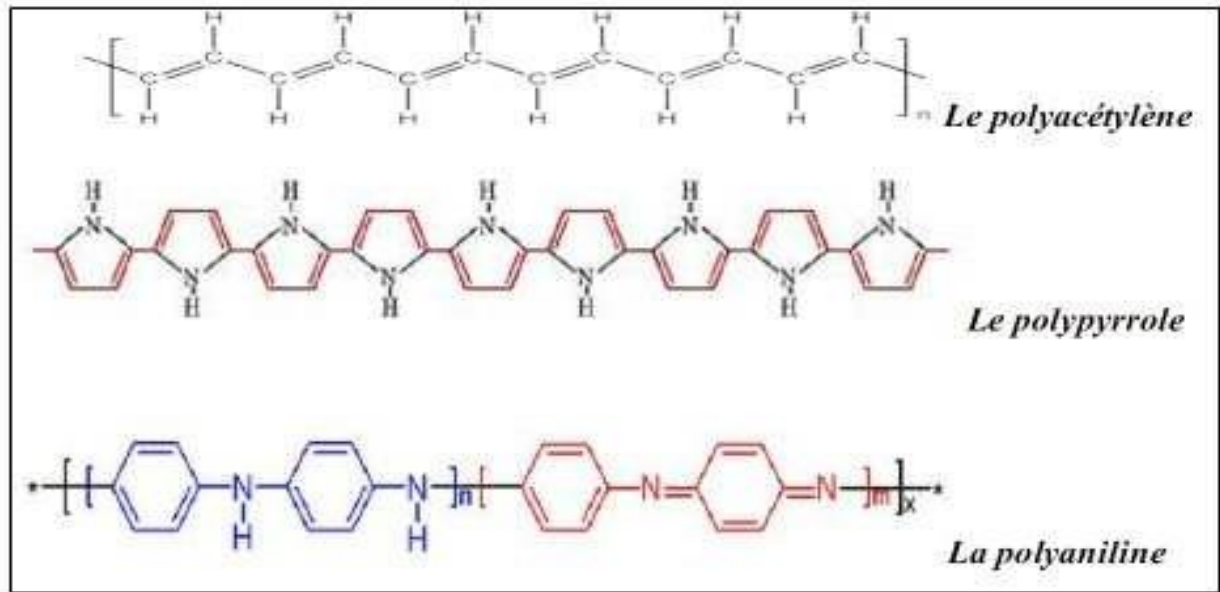
La plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques. Dans les années 50, l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec les Propriétés conductrices des métaux a conduit à l'apparition des premiers polymères conducteurs.

Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE). Les PCE sont obtenus en ajoutant des charges Conductrices comme le noir de carbone ou des métaux dans la matrice polymère isolant. Vers la fin des années 1970, *Heeger*, *Mac Diamide* et *Shirakawa* ont montré qu'un polymère isolant peut devenir conducteur d'électricité par simple introduction de dopants <sup>[2]</sup>. Le *prix Nobel* de chimie leur a été décerné en 2000 pour leurs travaux sur la découverte des polymères conducteurs intrinsèques (PCI).

##### I.2. Définitions

Les polymères semi-conducteurs signifient des macromolécules qui ont la propriété de transporté des charges, ils sont d'origine isolant ou semi conducteurs rendus conducteurs Par dopage, ils se caractérisant par une alternance de simple et double liaison carbonée. Leur particularité et de posséder une structures  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système  $\pi$ - conjuguée se traduit par une alternance de simple et double liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre les matériaux à base de polymère  $\pi$ -conjuguée insolubles.

Les principaux polymères conducteurs sont les polyacétylènes (PA), les polypyrrroles(PPy), et les polyanilines (PAN) illustrés sur la figure I.1. <sup>[3,4]</sup>



**Figure I.1.** Structure de quelques polymères organique conducteurs.

### I.2.1. Structure chimique

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons  $\pi$ ). Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons  $\pi$  est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

### I.2.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs. <sup>[5]</sup> Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut dela bande de valence. Le premier état permis au-delà

de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (Figure I.2) Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

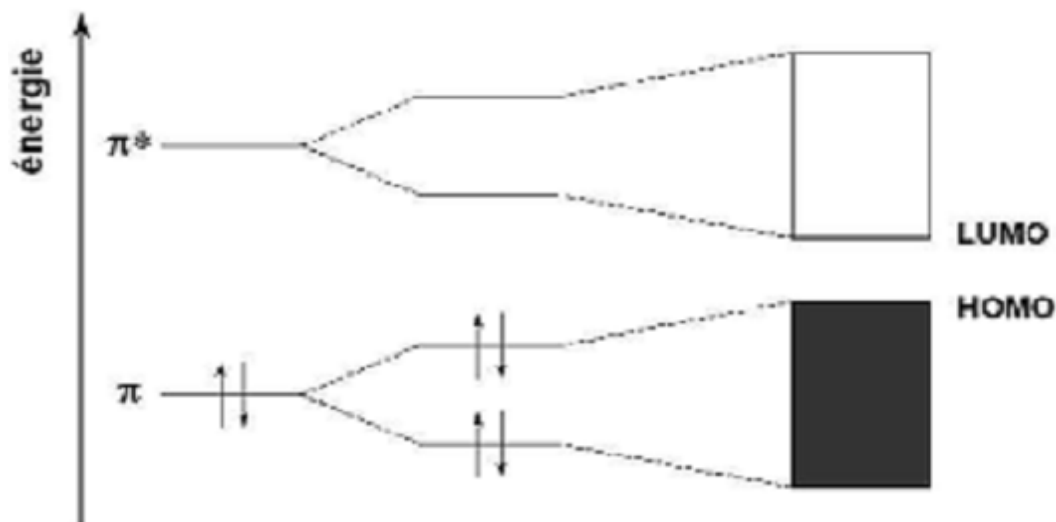


Figure I.2. Structure de bandes des polymères conducteurs.

### I.3. Types de polymères conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymère conducteurs :

- Polymère conducteur électronique.
- Polymère conducteur ionique.

#### I.3.1. Polymère conducteur électronique

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

##### I.3.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "charger", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites. [6,7]

#### **I.3.1.2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

#### **I.3.2 Polymères conducteurs ioniques**

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules. <sup>[8]</sup>

### **I.4. Propriétés des polymères conducteurs**

#### **I.4.1. Aspects généraux des polymères conducteurs**

Les matières plastiques ou en langage de chimie « les polymères » sont des éléments constitués de macromolécules elles-mêmes constituées de nombreux enchaînements répétition d'un même motif, c'est-à-dire le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. A la différence des matériaux conducteurs, les polymères ne peuvent pas conduire le courant électrique, mais peuvent être utilisés comme isolants ou diélectriques. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. Parmi les polymères on trouve :

- (i) Les thermoplastiques qui ont la propriété de devenir malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en œuvre,
- (ii) Les thermodurcissables qui ont la propriété de durcir sous l'action de la chaleur par ajout d'un additif.
- (iii) Les élastomères qui ont la propriété de se déformer de manière réversible. <sup>[9]</sup>

### **I.4.2. Dopage des polymères conducteurs**

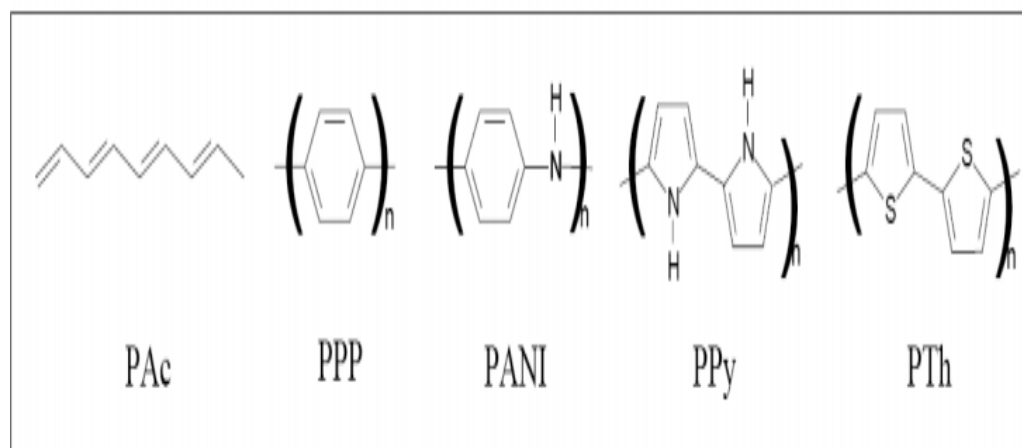
Tous les PCI sont réalisés à partir de matériaux polymères conjugués. Il s'agit de polymères qui ont la particularité de se présenter sous la forme de molécules reliées ensemble par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. Ceci permet d'avoir, tout au long de la chaîne moléculaire, une légère délocalisation des charges qui assurent ces liaisons conjuguées. Dans cet état, les PCI ont des propriétés qui se rapprochent de celles d'un semi-conducteur. Pour le rendre conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou d'une réduction. Ce terme « dopage » est emprunté de la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique totalement différente. L'effet du dopage est d'accentuer très fortement la délocalisation des charges électroniques. La structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient conducteur.

Parmi tous les PCI, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de  $10^7$  S/m ce qui est comparable à celle du cuivre ( $5.7 \times 10^7$  S/m). Ce record a été atteint avec du PAc par *N. Theophilou* et al. En 1987 <sup>[10]</sup>, puis par *Jun Tsukamoto* et al en 1990 <sup>[11]</sup>. Malgré sa forte conductivité, le PAc n'est pas un bon candidat pour concurrencer les métaux. Les caractéristiques chimiques qui lui ont donné sa conductivité électrique sont malheureusement responsables de son instabilité à l'oxygène de l'air.

A la suite de ces premiers travaux effectués sur le PAc, les recherches se sont orientées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante. Rapidement, d'autres polymères conjugués ont pris la relève : le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI). Malheureusement ces nouveaux systèmes n'atteignaient jamais la conductivité électrique du PAc dopé. Au cours de ces deux dernières décennies, les efforts de recherche ont porté :

(i). d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre (solubilité en particulier), ainsi que l'amélioration de la tenue au vieillissement.

(ii). d'autre part sur la compréhension des mécanismes fondamentaux de transport dans les polymères conjugués au sens large.

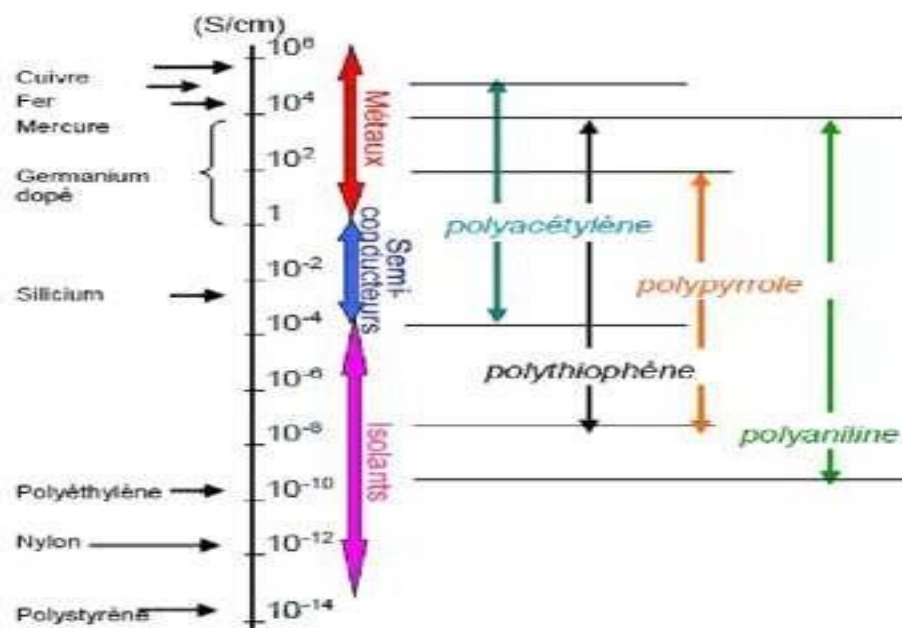


**Figure I.3.** Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système conjugué.

### I.4.3. Conduction et mobilité des polymères conducteurs

Les mécanismes de conduction dans les polymères conjugués sont différents de ceux des semi-conducteurs classiques. Lorsqu'une charge est introduite sur la chaîne (soit par dopage, soit par injection via un champ électrique), celle-ci se déforme du fait du fort couplage entre électrons et phonons, conduisant à des états localisés. Ces états sont des défauts appelés polarons. Ainsi, un ou plusieurs niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite sur lesquels l'électron ou le trou viennent se placer. La conduction se fait en suite par sauts successifs d'un état localisé à un autre, le long de la chaîne carbonée mais aussi entre celles-ci. Or, les défauts structuraux dans les films de polymères sont nombreux, ce qui explique des valeurs faibles pour la mobilité des porteurs par rapport aux semi-conducteurs classiques. Elles sont comprises entre  $10^{-1}$  et  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , en comparaison aux valeurs pour les semi-conducteurs classiques comprises entre  $10^3$  et  $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organique. Les conductivités des polymères conjugués non dopés sont comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante. Ces valeurs sont faibles à cause du petit nombre de porteurs présents. Le dopage peut augmenter de façon conséquente le nombre de porteurs (dépend de la méthode de dopage utilisée), en revanche, les polymères dopés ne sont généralement pas ceux possédant les meilleures mobilités car les dopants ont tendance à éloigner les chaînes macromoléculaires et à

introduire du désordre. Malgré cela, les conductivités atteintes grâce au dopage sont généralement de plusieurs centaines de  $S\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure I.4.** Situe la conductivité des polymères organiques. <sup>[12]</sup>

#### I.4.4. Transport électronique dans les polymères conducteurs

Du point de vue phénoménologique, le comportement électronique des polymères Conducteurs se situe généralement entre celui des métaux et celui des semi-conducteurs. Dans les métaux, lorsque la température augmente le nombre de collisions des porteurs de charge augmentent, le nombre de porteurs reste constant, et la conductivité diminue. Au contraire dans les semi-conducteurs, l'excitation thermique permet de libérer les porteurs de charge. Leur nombre décroît exponentiellement vers les basses températures, ce qui provoque une baisse exponentielle de la conductivité. Concernant la plupart des polymères conducteurs, la conductivité décroît également lorsque la température diminue, mais de façon plus lente qu'une exponentielle comme le montre par exemple la polyaniline. Notons que le nombre de porteurs reste, en première approximation, sensiblement indépendant de la température. <sup>[13]</sup>

Afin de mieux comprendre les particularités du mécanisme de transport, différents modèles ont été proposés :

(i) Le modèle « Charging Energy Limited Tunneling » (CELT) <sup>[14]</sup> : Certains polymères conducteurs peuvent être comparés à des métaux granulaires constitués de particules métalliques dispersées dans un diélectrique. Ce modèle permet de décrire la conductivité de ce genre de système.

(ii) Le modèle de Mott (appelé aussi « Variable Range Hopping ») <sup>[15]</sup> : Selon N. Mott, l'auteur de cette théorie, dans les matériaux désordonnés lorsque la localisation des états électroniques se situe autour du niveau de Fermi, la conduction électrique à basse température est dominée par des sauts de charge à distance variable.

(iii) Le modèle quasi-unidimensionnel <sup>[16]</sup> : Le matériau est considéré constitué par l'assemblage en parallèle des chaînes de polymère où la conduction ne peut se faire que dans une seule direction. De ce fait, la conductivité macroscopique totale dépend des processus de sauts inter-chaîne.

### **I.5. Les applications potentielles des polymères conducteurs organiques**

Les domaines d'applications des polymères organiques sont vastes et nombreux. À l'état non-dopé par exemple, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent les remplacer dans différents dispositifs en électronique et en optoélectronique. Les applications principales des polymères organiques peuvent être classées selon leurs états d'oxydation, comme suit :

#### **a) Applications à l'état conducteur (dopé)**

- Electronique plastique (électrodes et circuits).
- Adhésif conducteur.
- Blindage électromagnétique.
- Revêtement antistatique.
- Peinture conductrice.

#### **b) Applications utilisant le processus du dopage/dédopage**

- Dispositifs électrochromes.
- Capteurs (chimiques, biochimiques, thermiques).

- Batteries rechargeables.

### c) Applications à l'état non dopé

- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques).
- Dispositifs d'affichage (OLED).
- Laser polymère.
- Isolation de câbles à haute tension.
- Revêtement anticorrosion.

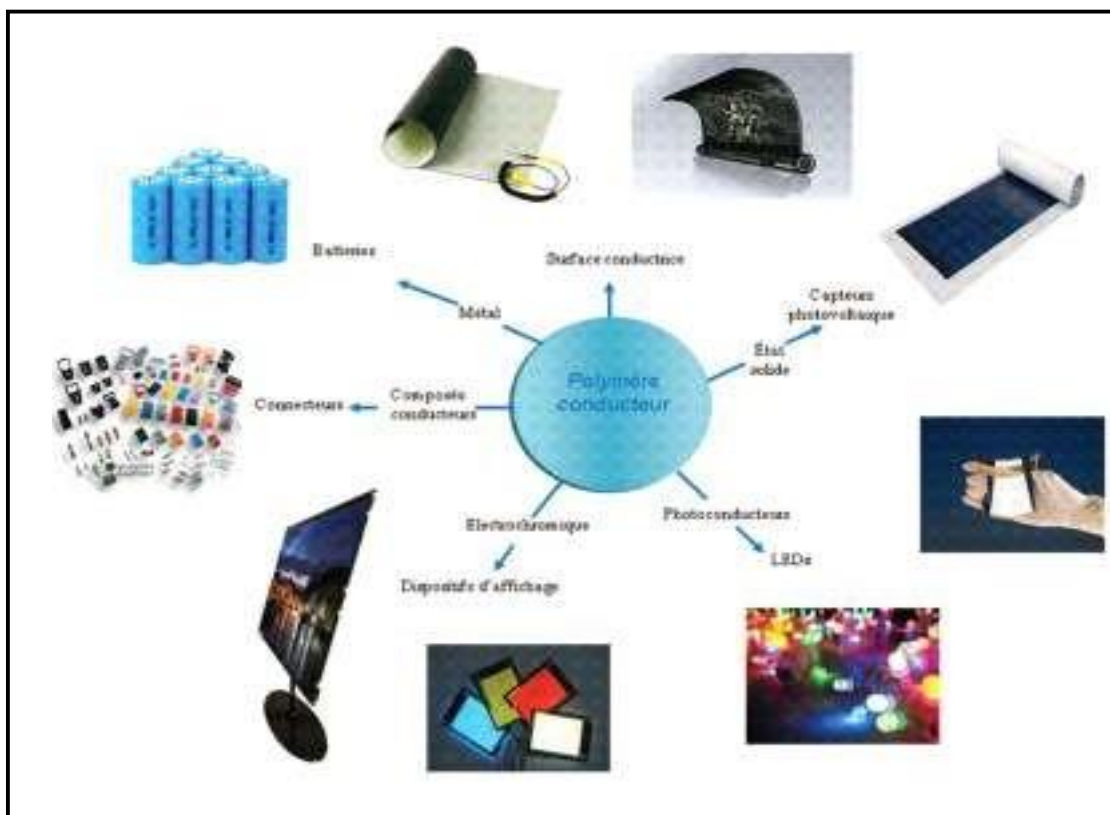


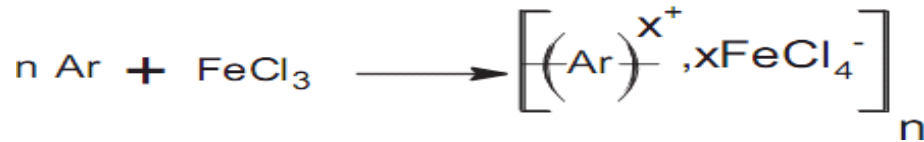
Figure I.5. Quelques applications des polymères conducteurs. <sup>[17]</sup>

### I.6. La Synthèse des polymères conducteurs organiques

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques, quoique, la voie électrochimique est la plus favorisée pour ses conditions douces. Néanmoins, certains polymères sont accessibles seulement par voie chimique.

### I.6.1. La synthèse chimique

L'une des premières voies utilisées pour la synthèse chimique des polymères conjugués est l'utilisation de l'acide de Lewis  $\text{FeCl}_3$ . [18 ; 19]



Ce type de réaction agissant par oxydoréduction, a la particularité de donner des polymères obtenus directement à l'état dopé p et de faible poids moléculaire. [18]

Le dédopage de ces matériaux est généralement réalisé par voie chimique en présence d'ammoniaque ou d'une amine telle que l'EDTA (acide tétraacétique de l'éthylènediamine). Ce dédopage n'est pas toujours satisfaisant et des traces d'oxydants sont souvent présentes dans ce type de polymères.

### I.6.2. La synthèse électrochimique

Les synthèses électrochimiques des polymères conducteurs offrent plus d'avantages que les synthèses chimiques, incluant, la déposition du polymère sur la surface de l'électrode in situ, et le contrôle de l'épaisseur. Les polymères conducteurs sont synthétisés directement sous leur forme conductrice dopée à partir de leur monomère, par une réaction anodique ou cathodique. Toutefois, la polymérisation anodique reste la plus utilisée.

#### I.6.2.1. Polymérisation cathodique

Cette technique est initiée par la réduction d'une molécule cible, et implique l'utilisation d'une anode consommable généralement en zinc et de catalyseurs à base de Ni ou Pd [20,21] Ce type de synthèse correspond en définitive aux couplages chimiques obtenus par transmétallation ou au couplage de polycondensation par déhalogénéation. Comme dans ces réactions chimiques, les précurseurs de l'électrosynthèse cathodique sont les molécules halogénées, méthode appliquée par Perichon et al [22] sur les thiophènes et de nombreux cycles aromatiques. D'autres types d'électropolymérisation cathodiques sont réalisés sur le tétrabromo-p-xylène pour former du PPV sans catalyseur [23] Les polymères obtenus dans ces conditions sont déposés sur l'électrode à l'état neutre. Cet état isolant passive les électrodes qui doivent être régulièrement régénérées pour pouvoir reformer du polymère.

### I.6.2.2. Polymérisation anodique

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée p ou à l'état neutre. De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de comprendre et d'optimiser ce processus. Les premières étapes de l'électropolymérisation du pyrrole ont pu être explicitées, mais de nombreux problèmes se rencontrent dans l'élucidation des étapes suivantes principalement à cause de la rapidité de la polymérisation et du fait qu'il est très difficile de suivre la croissance in-situ à l'interface électrode/solution. Par ailleurs, le dopage des polymères conducteurs est généralement difficile à analyser. Il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation des polymères afin d'éviter leur dégradation. [24]

- Paramètres contrôlant l'électrosynthèse anodique

Plusieurs facteurs régulent la formation des polymères par voie électrochimique. Dans ce qui suit, nous allons en citer les plus importants.

#### I.6.2.2.1. Le milieu électrolytique

Le choix de l'électrolyte support (le solvant additionné d'un sel de fond) est très important. Il doit être le plus dissocié possible afin d'assurer la conduction électrique. De même le solvant organique choisi doit être stable dans les conditions expérimentales ; il ne doit subir aucune décomposition ou dégradation dans les limites de potentiel utilisées pour l'oxydation du substrat. Le monomère aussi doit être soluble dans le solvant et son radical cation doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution, ce qui favorise la formation d'oligomères. L'effet du milieu électrolytique se résume dans la nucléophilie du solvant, ainsi que la force d'interaction entre le radical cation et le solvant. En effet, le solvant peut s'ioniser et donner des radicaux libres qui par la suite réagissent avec les radicaux cationiques des monomères et empêchent leur couplage. Contrairement au polyfluorène et au polythiophène qui nécessite des conditions très anhydres, le polypyrrole et l'aniline peuvent être polymérisés en milieu aqueux. [25,26] Des études sans solvant menées en phase gazeuse ont permis d'étudier les réactions de couplage d'oligomères du pyrrole en négligeant l'influence du solvant. C'est ainsi qu'on a pu montrer l'importance qu'il y avait à tenir compte de ces facteurs sur les répulsions électrostatiques des molécules chargées. [27]

### I.6.2.2.2. Potentiel de formation

Le potentiel optimum de formation du polymère déterminé par le voltamètre cyclique, présente une importance primordiale dans l'électropolymérisation des monomères. Sa valeur appliquée à l'anode doit être à  $\pm 0.1$  V de celle correspondant au sommet du pic d'oxydation de l'entité à polymériser et pas plus. Une augmentation du potentiel de formation entraîne des défauts dans le film formé à l'électrode, il faut notamment éviter la sur oxydation.

### I.6.2.2.3. La chute ohmique

Plus le film de polymère déposé sur l'électrode de travail est épais, plus la chute ohmique entre le potentiel fourni et le potentiel réel à l'interface électrode/ solution est importante. [28] La réaction s'achève lorsque cette chute ohmique abaisse le potentiel en dessous du potentiel de polymérisation. Cette limitation est assez importante car les épaisseurs maximales sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns. [29,30]

D'autres paramètres ont leur importance aussi:

- **Le pH** : Ce paramètre concerne plus particulièrement la polymérisation du pyrrole et de l'aniline qui présentent relativement peu de réactivité vis-à-vis de la nucléophilie de l'eau.
- **La température** : comme dans toute réaction chimique la température est un facteur qui influence le caractère thermodynamique de la réaction et qui favorise potentiellement de nouvelles cinétiques. Elle peut aussi influencer sur la solubilité des espèces formées et donc sur leur électrodéposition. [31]
- **La technique électrochimique utilisée** : Potentiostatique, galvanostatique ou potentiodynamique. Tous ces paramètres ont des effets sur les mécanismes de la polymérisation et par la suite sur la microstructure des polymères formés à l'électrode.

### I.6.2.2.5. Synthèse de la polyaniline

La chimie de la polyaniline est beaucoup plus compliquée que celle de la majorité des autres polymères conducteurs préparés. Ce matériau peut être préparé à divers états

d'oxydations. La possibilité de contrôler réversiblement sa structure électronique et ses propriétés électriques a fait de lui un composé unique dans cette famille.

➤ **Synthèse chimique** : elle se fait par oxydation chimique du monomère en présence d'un agent oxydant. Divers agents oxydants en solution aqueuse sont utilisables tels que le bichromate de potassium, le persulfate d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène, etc.

Le rapport monomère/ oxydant optimal n'est pas connu, cependant une trop forte quantité d'oxydant entraîne une dégradation du polymère. La réaction est généralement effectuée en milieu acide.

➤ **Synthèse électrochimique** : l'oxydation anodique de l'aniline peut être sur différents matériaux tels que le platine, le fer, le cuivre, le zinc, le plomb, etc., à courant constant et à température ambiante. [32]

### **Partie II : Généralités sur les capteurs**

#### **II. Application de la modification de surface : Généralités sur les capteurs**

##### **II.1. Définition**

Un capteur est un dispositif qui transforme une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, tel qu'une tension électrique, une fréquence, une hauteur de mercure, une intensité ou la déviation d'une aiguille. On peut dire qu'un capteur est un dispositif qui, sous l'effet d'une grandeur physique que l'on souhaite caractériser, délivre une grandeur physique exploitable, on parle ainsi d'un transducteur. [33] Les grandeurs d'influence sont des grandeurs extérieures qui, selon leur nature et leur importance, provoquent des perturbations sur le capteur. Parmi les principales grandeurs d'influence : température, pression, humidité, concentration chimique. [34]



**Figure I.6.** Principe d'un capteur. [35]

### II.2. Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Les caractéristiques métrologiques d'un capteur constituent les liens effectifs entre le capteur et la grandeur qu'il mesure, elles sont appréciées en déterminant la résolution, la sensibilité et la sélectivité du détecteur. [36]

#### II.2.1. Etalonnage

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie (figure I.8). Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur.

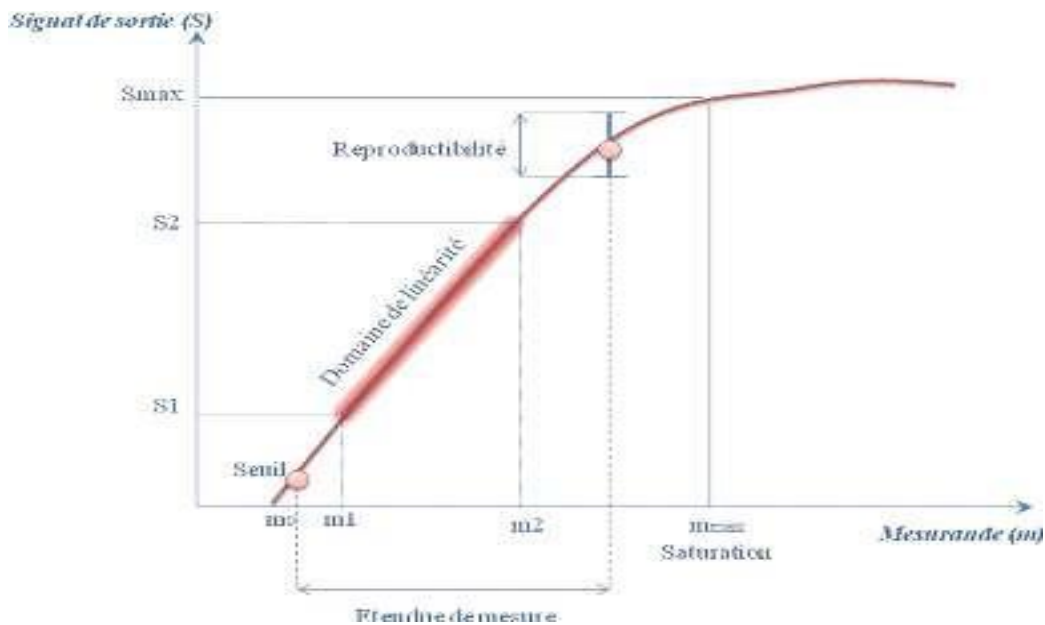


Figure I.7. Courbe d'étalonnage d'un capteur.

#### II.2.2. Étendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure I.7). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières : le seuil et la saturation.

Le phénomène de saturation est fréquemment rencontré en physique. Même si la valeur du mesurande augmente, la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{max}$  : pour  $m > m_{max}$ ,  $S = S_{max}$ . On ne peut donc pas effectuer de mesurage pour des valeurs au-dessus de  $m_{max}$ .

Le seuil ou limite de détection correspond à la valeur minimale du mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour  $m=m_0$ ,  $S$  correspond au bruit de fond de la mesure.

$$S=LOD=3.3* SD / s \dots\dots\dots \text{Eq I.1}$$

Avec **SD** : l'écart type de la réponse.

**S** : la pente.

En résumé, on ne peut mesurer que des mesurandes compris entre  $m_0$  et  $m_{max}$ . [37]

### II.2.3. Domaine de linéarité

Un capteur est dit linéaire s'il présente la même sensibilité sur toute l'étendue de sa plage d'emploi. [38]

### II.2.4. Sensibilité (s)

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. C'est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures. Elle est définie comme étant la variation du signal de sortie (Sout) par rapport à la variation du mesurande (m) (pente de la portion linéaire de la courbe d'étalonnage) et s'écrit : [37]

$$s = \frac{\Delta s}{\Delta m} \dots\dots\dots \text{Eq I.2}$$

### II.2.5. Temps de réponse

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée. [39]

### II.2.6. Précision

L'écart entre la valeur du paramètre mesuré et l'information délivrée est la précision. Celle-ci, exprimée en pourcentage est l'incertitude absolue obtenue sur la grandeur électrique. Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique pouvant être mesurée et le phénomène à mesurer. [40]

### II.2.7. Reproductibilité ou respectabilité

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesurande. Pour une fabrication de capteurs, on définit la reproductibilité d'un capteur à l'autre. <sup>[37]</sup>

### II.2.8. Sélectivité

Correspond à sa capacité à détecter une substance parmi d'autres. Elle dépend de la partie sensible du capteur. <sup>[41]</sup>

### II.2.9. Grandeurs d'influence

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

Dans le cas des capteurs chimiques et des biocapteurs, la présence d'espèces différentes de l'espèce cible peuvent influencer sur le signal de sortie du capteur. <sup>[37]</sup>

## II.3. Les différents types de capteurs

On classifie les capteurs en deux grandes familles en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie. <sup>[38]</sup>

### II.3.1. Capteur passif

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

Mesurande	Grandeur de sortie	Matériaux
Température	Résistivité	Platine, nickel,
Très basse	Constant	cuivre semi-
Température	Diélectrique	conducteur, verre

Flux optique	Résistivité	Semi-conducteur
Déformation	Résistivité Perméabilité Magnétique	Alliage nickel Alliage Ferromagnétique
Position	Résistivité	Magnétorésistivité
Humidité	Résistivité	Chlorure de lithium

**Tableau II .1** .Exemples de capteurs passif.

### II.3.2.Capteur actif

Dans ce cas, la sortie du capteur est équivalente à un générateur. C'est un dipôle actif qui peut être du type courant, tension ou charge. Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci- dessous. <sup>[42]</sup>

Mesurande	Grandeur de sortie
Température	Tension
Flux optique	Courant
Force, pression, accélération	Charge
Position	Tension
Vitesse	Tension

**Tableau II.2.** Exemples de capteurs actifs.

## II.4. Les biocapteurs

### II.4.1. Historique

Vers 1950, *Leland Clark* a commencé le développement du premier capteur pour la mesure de la concentration d'oxygène dissout dans le sang. Sa collaboration avec *Lyon* en 1962, a permit 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. <sup>[43]</sup> Cinq années plus tard, *Updike* et *Hickson* ont élaboré une électrode enzymatique permettant de doser le glucose dans des solutions biologiques. <sup>[44]</sup> A la fin des années 70 (1969), *George Guilbault* a créé un dispositif pour doser l'urée dans le sang et l'urine. <sup>[45,46]</sup>

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. [37]

### II.4.1. Définition

Un biocapteur est un outil ou système analytique conçu pour transformer une réponse biologique en un signal électrique. [47] Ce dispositif est basé sur l'accouplement spatial direct d'un composé biologiquement actif immobilisé, appelé "biorécepteur" ou "élément de reconnaissance biologique", avec un transducteur qui agit en tant que détecteur et un amplificateur électronique. [48] Le biocapteur emploie les systèmes biologiques à différents niveaux d'intégration pour identifier spécifiquement la substance à déterminer. La première étape de cette interaction est la formation d'un complexe spécifique de la substance active immobilisée avec l'analyte. [37]

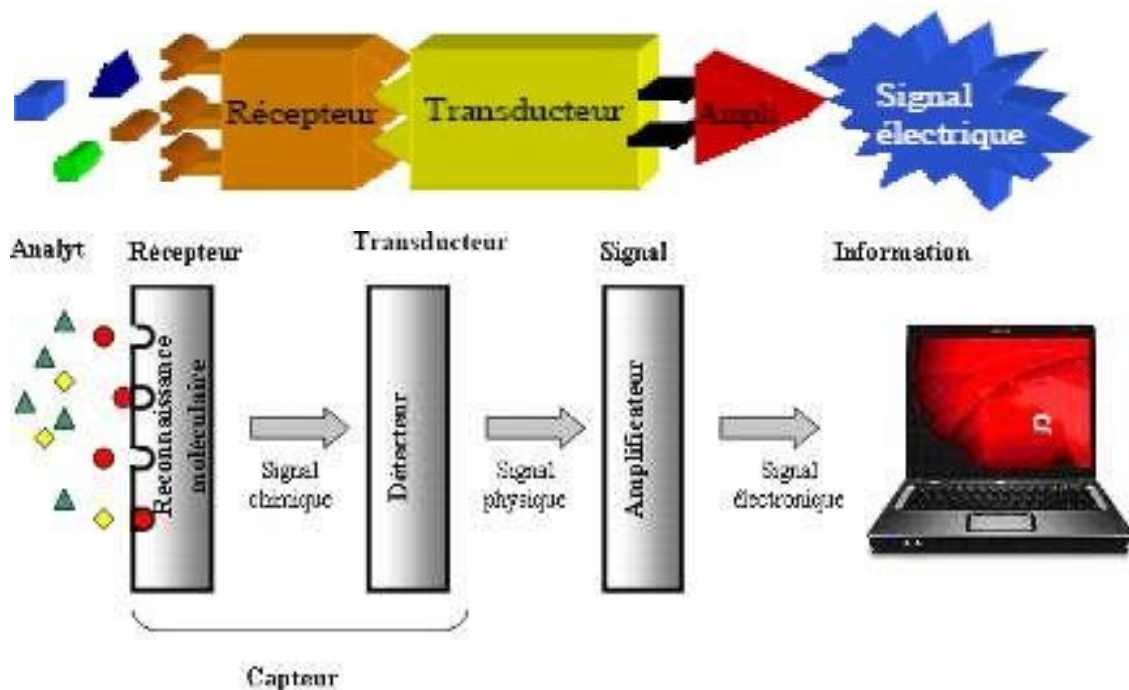


Figure I.8. Principe de fonctionnement d'un capteur bio (chimique). [49]

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

Dans les nombreux travaux existants sur les biocapteurs, le choix du transducteur et du biorécepteur dépend de plusieurs facteurs présentés dans le Figure I.8.

A l'heure actuelle, une grande partie des études menées sur les biocapteurs tend à optimiser leurs caractéristiques pour répondre au mieux aux exigences de leur domaine d'application, notamment en travaillant sur la stabilité de la réponse, la sélectivité et la sensibilité des biocapteurs. [42]

### **II.4.3. Description du biocapteur**

#### **II.4.3.1. Les transducteurs**

Le transducteur est l'élément physique qui sert à « décoder » la modification biochimique issue de l'interaction analyte-biorécepteur pour la traduire en un signal électrique. Le type de transducteur est choisi en fonction de cette modification. La compatibilité entre l'élément biologique et le transducteur permet d'obtenir un signal facilement exploitable avec un minimum de bruit de fond. Plus le bruit de fond est faible, plus il assure un seuil de détection bas, améliorant ainsi les performances du biocapteur. [50]

##### **II.4.3.1.1. Transducteur optique**

Les transducteurs optiques sont devenus populaires durant ces dernières années avec plusieurs dispositifs commercialement disponibles. Ils se sont basés sur certains phénomènes tels que la fluorescence, l'ellipsométrie [51], la résonance plasmonique de surface [52], le radiomarquage et les ondes évanescentes, la variation de l'indice de réfraction, ou d'autres paramètres optiques. [53] Ce type de transducteur permet d'effectuer des mesures in situ et en temps réel avec une bonne sensibilité, une robustesse et des faibles temps de réponse. Une autre particularité est leur miniaturisation ainsi que leur capacité de détection simultanée de plusieurs analytes. [54]

##### **II.4.3.1.2. Transducteurs thermiques**

Les transducteurs thermiques aussi appelés capteurs enthalpimétriques ont été développés dans les années 1974. [55] Ils sont destinés à déterminer la concentration d'un

substrat par la variation d'enthalpie associée à des réactions exo ou endothermiques. Leur principe est basé sur l'immobilisation des récepteurs biologiques qui sont reliés à un microcalorimètre ou à une résistance thermique capable de mesurer les changements d'enthalpie ou de température dues aux réactions avec l'analyte. <sup>[56]</sup>

### II.4.3.1.3. Transducteurs mécaniques

Ce type de transducteurs modifiés leurs caractéristiques mécaniques par une interaction moléculaire (changement de masse). Il s'agit d'une méthode de mesure originellement développée pour mesurer de très petites masses, de l'ordre de quelques nanogrammes à quelques microgrammes déposés sur un matériau piézoélectrique.

Le phénomène de piézoélectricité se manifeste par l'apparition d'une polarisation électrique dans certains matériaux diélectriques anisotropes lorsqu'ils sont déformés sous l'effet d'une force de direction convenable. <sup>[57]</sup> Mais l'effet piézo-électrique est réversible, si l'on applique une tension électrique sur la lamelle de quartz, on observe une déformation mécanique. Si le signal d'excitation est généré par un potentiel alternatif, il se produit la propagation d'une onde acoustique dans le matériau.

### II.4.3.1.4 .Transduction électrochimique

La méthode de détection électrochimique est, avec la transduction optique, la plus répandue dans le domaine des biocapteurs et c'est celle que nous avons choisie d'exploiter dans notre travail. Son principe repose sur la détection de changements électrochimiques lors de l'événement de bio-reconnaissance. <sup>[58]</sup>

La transduction électrochimique possède plusieurs avantages à savoir sa sensibilité, sa simplicité, son faible coût, et éventuellement sa miniaturisation et son intégration dans des dispositifs automatisés. Les biocapteurs électrochimiques s'avèrent, alors, très prometteurs et font actuellement l'objet d'intenses recherches. <sup>[59]</sup> Il existe différents types de biocapteurs électrochimiques qui sont classés selon leur mode de détection <sup>[60]</sup> :

Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant. <sup>[61]</sup>



#### a. Capteur potentiométrique

Le principe de ce type de capteur électrochimique repose sur la mesure de l'accumulation de charges électriques à la surface d'une électrode. Pratiquement, cela se traduit par une détermination de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de référence, dont le potentiel est constant et reproductible, et l'électrode indicatrice, sans polariser la cellule électrochimique (c.à.d. l'intensité de courant est nulle). L'électrode indicatrice développe un potentiel variable proportionnel à l'activité ou la concentration d'un analyte spécifique dans solution. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst (cf. Eq. I.3), dans le cas d'un capteur redox.

$$E = E_{\text{ox/Rad}}^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Rad}}} \dots\dots\dots \text{Eq I.3}$$

Où  $E_p$  représente le potentiel du couple redox  $E_{\text{ox/Rad}}^0$  le potentiel normal standard du couple redox ;  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;  $a_{\text{ox}}/a_{\text{Red}}$  le rapport de l'activité de l'espèce déterminant le potentiel à l'état oxydé et à l'état réduit ;  $T$  la température absolue en Kelvin et  $F =$  constante de Faraday =  $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le potentiel redox permet de caractériser la composition de la solution contenant oxydant et réducteur conjugués dissous, en particulier il permet de suivre l'évolution de la composition de la solution au cours d'un titrage. Un schéma de ce capteur redox est présenté sur la figure I.10.

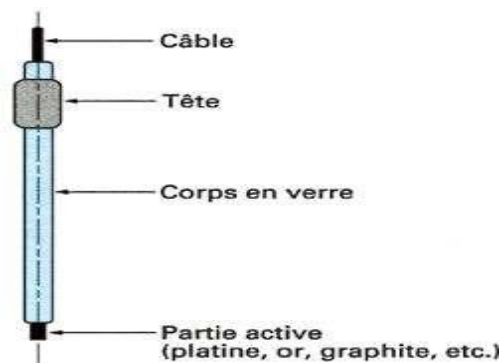


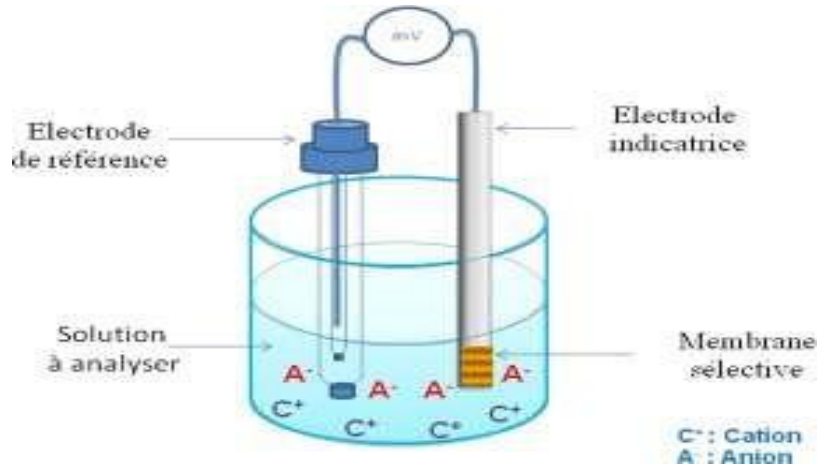
Figure I.9. Schéma d'un capteur redox.

+ Dans le cas d'une électrode spécifique la loi de Nernst est la suivante :

$$E_p = E_{\text{Ox/Rad}}^0 + \frac{RT}{nF} * \ln a_{A^{2+}} \dots\dots\dots \text{Eq I.4}$$

Où  $E^0$  représente le potentiel normal.

$a_{A^{2+}}$  : Activité de l'ion spécifique.



**Figure I.10.** Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.

#### b) Transducteurs conductimétriques

Les transducteurs conductimétriques sont des alternatives aux potentiométriques et ampérométriques, leur principe repose sur la mesure des propriétés conductimétriques d'un milieu entre deux électrodes parcourues par un courant alternatif. La conductivité d'un milieu est linéairement reliée à la nature des ions en solution (leur charge et leur mobilité) et de leurs concentrations. [62]

#### c) Capteurs ampérométriques

Un capteur ampérométrique fonctionne par l'oxydation ou la réduction d'une espèce en solution sur une électrode de travail. On applique à cette dernière une différence de potentiel par rapport à une électrode de référence. Le courant d'oxydation ou de réduction mesuré sur une troisième électrode, l'électrode auxiliaire, est directement proportionnel à la concentration de l'espèce étudiée. [63]

### Conclusion

Cette étude bibliographique montre la très large gamme de recherches effectuées sur la modification de surface par les polymères conducteurs. Ce chapitre nous a permis de donner une idée général sur ces polymères conducteurs (historique, synthèse...). Par la suite, nous avons défini les capteurs électrochimiques et leur élaboration.

### Références bibliographiques

- [1] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, « Application of conducting polymers to biosensors », *Biosensors& Bioelectronics* ; 17, **2002**, 345-359
- [2] P. E. Bourban, L. Carlsson, J. P. Mercier, J. A. E. Manson, *Matériaux composites à matrice organique : Constituants, procédés, propriétés*, presses polytechniques et universitaires romandes, (**2004**).
- [3] S.Etienne, L. David, *Introduction a la physique des polymères*, paris. ; **2002**.
- [4] H. H.Kausch, N. Heymans, C. J. Plumer, P. Decroly, *Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques*, presser polytechnique et universitaires romandes, Lausanne. ; **2001**.
- [5] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, *Synth. Met*; 96 (**1998**) 177.
- [6] S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3 éd., New Jersey Wiley, **2007**.
- [7] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7 éd., Paris, Dunod, **1998**.
- [8] Jun Tsukamoto, Akio Takahashi, Kikuko Kawasaki, *Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of 105 S/cm* *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (**1990**) pp. 125-130
- [9] S. I. Córdoba de Torresi, A. N. Bassetto and B. C. Trasferetti, *Effect of thickness, chemical nature of dopants and an alkyl substituent on absorption bands of polyaniline* *Journal of Solid State Electrochemistry* Volume 2, (**1998**), pp. 24-29
- [11] Linfeng Sun, Huaibing Liu, Robert Clark, Sze C. Yang, *Double-strand polyaniline* *Synthetic Metals* Volume 84, Issues 1-3, (**1997**), pp. 67-68
- [12] JMaciej Sniechowski, *Structure and dynamics of conducting polyaniline bacompounds*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (**2005**)
- [13] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Ed M. Debber; (**1998**) 29.

## Reference bibliographiques

---

- [14] PAYERNE, Renaud. Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes Modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs. **2004**. Thèse de doctorat.
- [15] Guergour, M, Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères ,Thèse de l'Université Mentouri de Constantine, **2012** ,thèse de doctorat.
- [16] Fulin Zuo, Marie Angelopoulos, Alan G. MacDiarmid, Arthur J. Epstein, Transport studies of protonated emeraldine Polymer: A granular polymeric metal system Phys. Rev. B 36, 3475–3478 (**1987**)
- [17] N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic processes in non-crystalline materials, Clarendon, Oxford, (**1971**).
- [18] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional „„metallic““ states Phys. Rev. B 45, 4190–4202 (**1992**)
- [19] S. Morita, K. Yoshino, Chem. Express, 1 (**1986**) 679.
- [20] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, Chem. Express, 1 (**1986**) 635
- [21] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, M. Colonna, D. Larossi, F. Goldoni, A. Bongini, J. Org. Chem., 61 (**1996**) 8285.
- [22] Y. Rolin, M. Troupel, D. G. Tuck, J. Périchon, New J Organomet. Chem., 303 (1) (**1986**) 131.
- [23] G. Zotti, G. Schiavon, J. Electroanal. Chem., 163 (**1984**) 385.
- [24] C. Cecile, M. Mellah, E. Labbé, J. Y. Nédélec, J. Périchon, New J. Chem., 26 (**2002**) 787.
- [25] A. A. Syed, M. K. Dinesan, Review, Talanta 38(8) (**1991**) 815.
- [26] M. Zhou, J. Heinze, J. Phy. Chem., B, 103 (**1999**) 8443.
- [27] M. Can, N. Ö. Pekmez, A. Yildiz, Polymer, 44 (**2003**) 2585.
- [28] J. C. Lacroix, F. Maurel, P. C. Lacaze, J. Am. Chem. Soc., 123 (**2001**) 1989.

## Reference bibliographiques

---

- [29] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, D. Andreani, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, E. Salatelli, Synth. Met., 88 (1997) 7.
- [30] NEKAA, Née Belaib Fouzia. 'Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels'. 2006.
- [31] G. Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Dunod, (1993).
- [32] BENDEMAGH, Khalissa. Etude de dimensionnement d'un coupleur à base de cristaux photoniques destiné aux systèmes de communications. 2019. Thèse de doctorat.
- [33] Georges Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Edition: 4, Publié par Dunod, 1993, 816 pages.
- [34] BOUDIAF, Kenza. Etude et conception des capteurs à cristaux Photoniques pour des applications biomédicales. 2018. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf-M'sila.
- [35] HAFAID, Imen. Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales. 2009. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [36] M Frédéric Parret, " Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire", thèse de doctorat, L'institut national polytechniques de Toulouse, 23 Janvier 2006
- [37] Valentin Nicolas, "Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable", Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC, Spécialité : contrôle des systèmes, le 20 Décembre 2000.
- [38] A .Boughrouat ., « Modification de la sensibilité d'un QCM (Quartz Cristal Microbalance) par le dépôt dessus de films minces élaborés par plasma à partir de vapeurs de TEOS »Université MENTOURI constantine,2009
- [39] <http://www.esiee.fr/Francaio/enseignement/version-pdf/II-capteur.pdf>.
- [40] L.C.Clark and C.Lyons, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, Annals of New York Academy of Sciences. (1962) 29.

## Reference bibliographiques

---

- [41] S.J. Updike and G.P.Hicks,. The Enzyme Electrode. *Nature* 214(1967) 986.
- [42] G.Guilbault and J. Montalvo, A Urea Specific Enzyme Electrode, *Journal of the American Chemical Society*, 91(1969)2164.
- [43] Guilbault and J. Montalvo, An Improved Urea Specific Enzyme Electrode, *Anal. Lett.*, 2 (1969) 283.
- [44] C. Tran-Minh, *Les biocapteurs. Principe, construction et applications*, Paris, Masson (1991).
- [45] E.A.H. Hall, *Biosensors*, Open University Press, Buckingham, (1990).
- [46] Basma khadro, conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles, N° d'ordre 284-2008.
- [47] Céline Chouteau, Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales, N° d'ordre -: 04-ISAL-0066, 2004.
- [48] A. Sinibaldi, A. Anopchenko, R. Rizzo, N. Danz, P. Munzert, P. Rivolo, F. Frascella,
- [49] J. Lu, D. Spasic, F. Delport, T. Van Stappen, I. Detrez, D. Daems, S. Vermeire, A. Gils
- [50] J. Lammertyn, Immunoassay for detection of infliximab in whole blood using à fiber-optic surface plasmon resonance biosensor, *Anal. Chem.* 89 (2017) 3664–3671.
- [51] Mutlu, *Biosensors in food processing, safety, and quality control*, CRC Press, 2016.
- [52] EL HASSANI, Nadia El Alami. Conception et Réalisation de Capteurs et de Biocapteurs Electrochimiques à Base de Nanomatériaux pour le Contrôle de la Qualité en Agroalimentaire et pour l'Analyse Biomédicale. 2018. Thèse de doctorat.
- [53] K. Mosbach, B. Danielsson, An enzyme thermistor, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Enzymol.* 364 (1974) 140–145.
- [54] S. Casadio, J.W. Lowdon, K. Betlem, J.T. Ueta, C.W. Foster, T.J. Cleij, B. van Grinsven, O.B. Sutcliffe, C.E. Banks, M. Peeters, Development of a novel flexible polymer- based biosensor platform for the thermal detection of noradrenaline in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 315 (2017) 459–468.

## Reference bibliographiques

---

- [55] Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet “Capteurs chimiques et biochimiques”, Techniques de l’Ingénieur, Doc. R 420 ; P 360.
- [56] 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 De Toulouse, 21 novembre 2006.
- [57] J.C. Vidal, L. Bonel, A. Ezquerra, S. Hernández, J.R. Bertolín, C. Cubel, JR Castillo, Electrochemical affinity biosensors for detection of mycotoxins: A review, Biosens. Bioelectron. 49 (2013) 146–158.
- [58] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult, Electrochemical Biosensor Sensor Principles and Architectures, Sensors. 8 (2008) 1400–1458.
- [59] N.Jaffrezic-Renault,A.Senillou,C.Martelet,K.Wan,J.M.Chovlon.Sensors and Actuators B,59(1999)154.
- [60] Z. E. Selvanayagam, P. Neuzil, P. Gopalakrishnakone, U. Sridhar, M. Singh, L. C. Ho. Biosensors and Bioelectronics, 17(2002) 821.
- [61] P. Estrela, A.G. Stewart, F. Yan and P. Migliorato. Electrochimica Acta, 50(2005) 4995.
- [62] I. Žura, D. Babis, M.D. Steinberg, I. Murkovic Steinberg, Low-cost conductometric transducers for use in thin polymer film chemical sensors, Sens. Actuators B Chem. 193 (2014) 128–135
- [63] N.J.Ronkainen, H.B. Halsall, W.R. Heineman, « Electrochemical biosensors », Chemical Society Reviews ; 39, 2010, 1747-1763

# Chapitre II

CRÉATION D'UN CAPTEUR  
ÉLECTROCHIMIQUE PAR LA  
TECHNIQUE DE L'EMPREINTE  
MOLÉCULAIRE

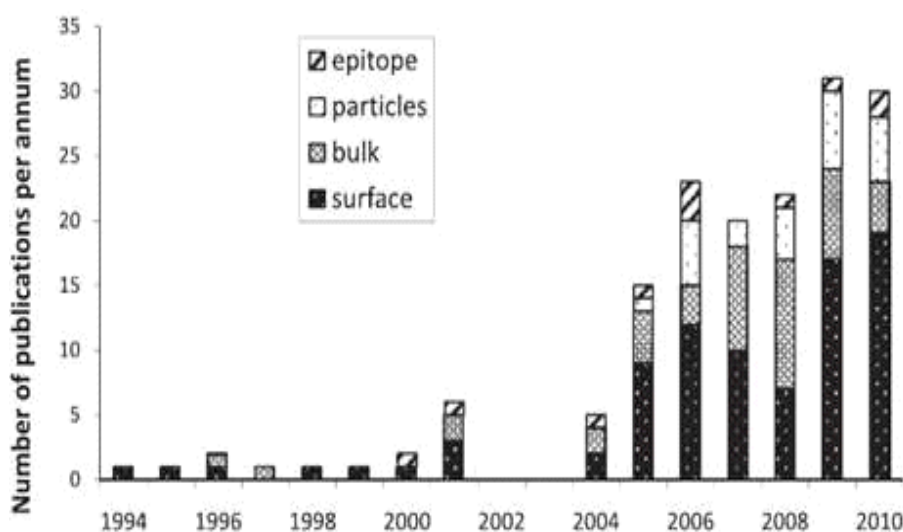
## Introduction

Les polymères à empreintes moléculaires (MIPs en anglais : Molecularly Imprinted Polymers) sont des matériaux possédant des cavités spécifiques d'une molécule cible. Ils sont le résultat de la technique de l'empreinte moléculaire qui a pour objectif de reproduire synthétiquement le phénomène de reconnaissance moléculaire existant dans les systèmes biologique.

### II.1. Historique

La technique de l'empreinte moléculaire <sup>[1]</sup> a vu le jour avec les travaux pionniers de *Polyakov* en 1931. <sup>[2]</sup> Son équipe a observé le caractère complexant d'un polymère de silice en présence de dérivés benzéniques. En 1949, *Dickey* <sup>[3]</sup> a repris la méthodologie et réussi à préparer des adsorbants spécifiques pouvant reconnaître de manière sélective la molécule utilisée pour réaliser l'empreinte en s'inspirant des travaux de *Pauling* sur la formation des anticorps. Le concept actuel d'empreinte moléculaire a été développé en 1972 par le groupe de *Wulff* <sup>[4]</sup> qui a réussi à synthétiser des polymères organiques possédant une sélectivité vis-à-vis d'une molécule prédéfinie.

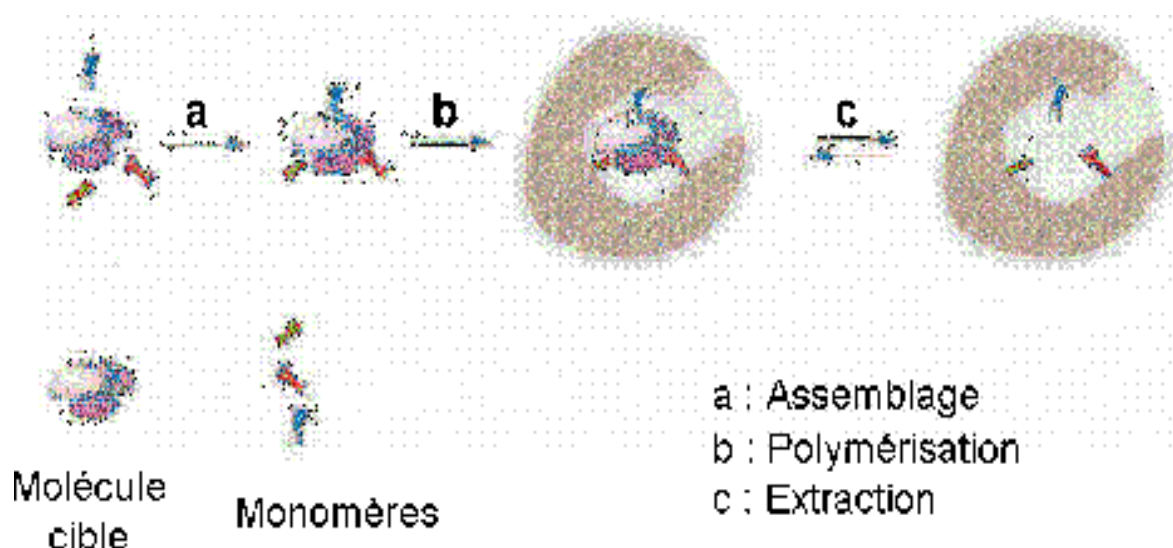
La hausse du nombre de publications (cf. Figure. II.1) ces vingt dernières années concernant l'utilisation et l'application de la technique d'empreinte moléculaire, témoigne de l'intérêt croissant dont elle fait l'objet dans de nombreux domaines tels que le médical (diagnostique ou thérapie clinique), l'environnement, l'agroalimentaire, le militaire etc.



**Figure. II.1.** Nombre de publications sur les polymères à empreintes moléculaires de 1994 à 2010. <sup>[5]</sup>

## II.2. Principe général de l'impression moléculaire

Le processus de préparation des polymères à empreintes moléculaires s'effectue en présence d'une molécule cible (également appelée «Template» ou analyte à étudier) d'un ou plusieurs monomères fonctionnels, d'un monomère réticulant dans un solvant approprié que l'on appelle solvant porogène. Un complexe se forme alors entre la molécule cible et les monomères fonctionnalisés via une interaction soit non-covalente, soit covalente grâce à une réaction chimique (Figure II.2). La polymérisation <sup>[6, 7]</sup>, aboutit à la formation d'un polymère insoluble. L'extraction finale de la molécule cible laisse alors place à des cavités dans le corps de la matrice polymérique qui sont complémentaires de la molécule cible dans la forme, la taille et les fonctionnalités chimiques.



**Figure II.2:** Représentation graphique du processus d'impression moléculaire. <sup>[8]</sup>

De nos jours, différentes molécules sont utilisées comme «template» pour synthétiser des empreintes moléculaires : des mono et oligosaccharides, des acides aminés, des peptides, des protéines, des composés biologiquement actifs tels que la théophylline et le diazépam, la morphine, la leu-enkephalin et la nicotine notamment. Cette diversité de substrats ainsi que la stabilité et la facilité de préparation des MIPs ont rendu ces récepteurs artificiels extrêmement attractifs pour résoudre les problèmes de séparation chimique <sup>[9-10]</sup>, d'extraction sur phase solide (SPE) <sup>[11-14]</sup> et de détection des molécules d'intérêt biologique. <sup>[15]</sup> De plus, leur capacité

à éliminer des composés indésirables dans les aliments ou dans les fluides biologiques a été démontrée. [16]

### II.3. Définition des composants du système de polymérisation

#### II.3.1. Les amorceurs

Dans la plupart des cas, l'amorçage de la polymérisation se fait par voie thermique ou par rayonnement ultra-violet (UV). De nombreux amorceurs peuvent être utilisés comme source de radicaux lors d'une polymérisation radicalaire. Généralement, des azo-amorceurs (Figure II.2) sont utilisés car ils sont capables d'amorcer un grand nombre de monomères, aussi bien par voie thermique que par voie photochimique. L'inconvénient de ce type d'amorceurs est qu'il forme des radicaux stables avec l'oxygène qui inhibent la polymérisation. Pour favoriser une bonne propagation de la polymérisation, il faut donc éliminer l'oxygène du milieu réactionnel. Cela se fait par ultra-sonication ou par bullage du milieu avec un gaz inerte. [17]

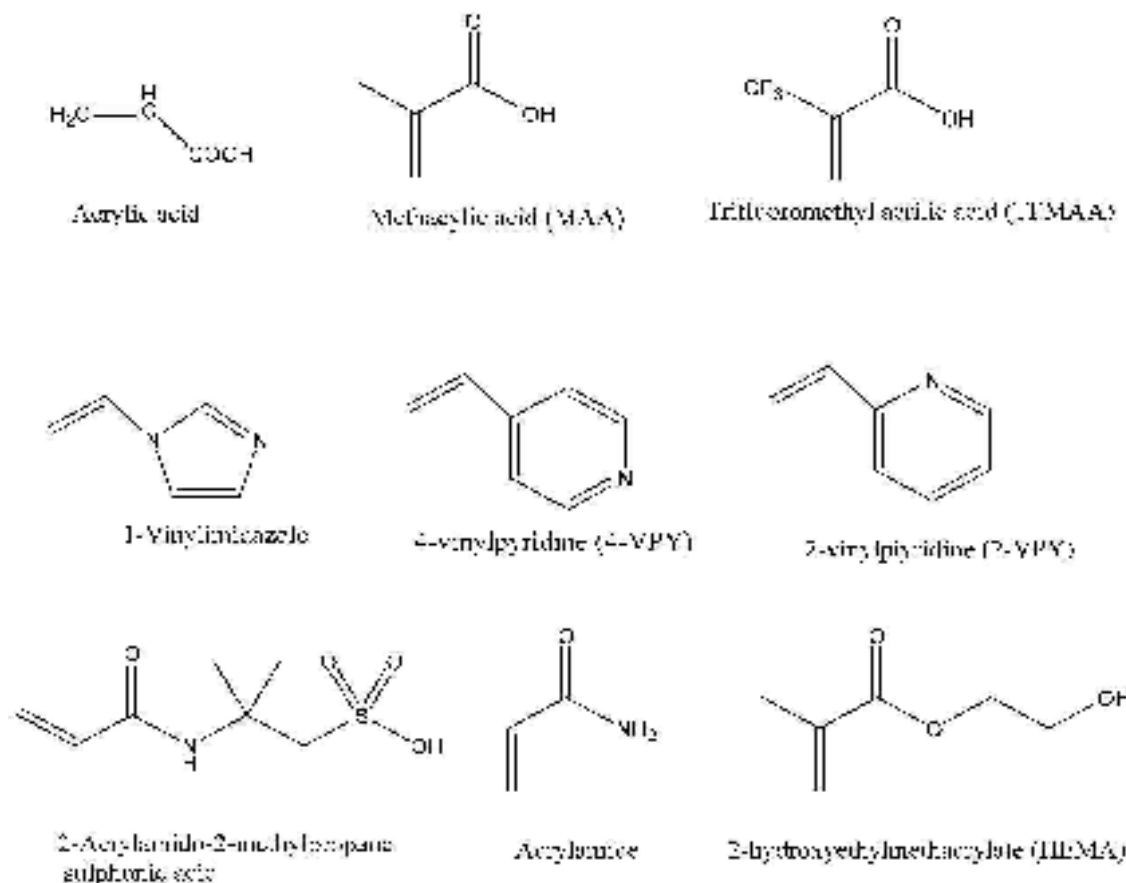
#### II.3.2. Les cibles

La structure chimique de la cible a un rôle central puisque c'est elle qui va définir l'organisation des fonctions portées par les monomères fonctionnels. Elle doit idéalement être inerte vis-à-vis des conditions de polymérisation pour pouvoir être compatible avec la polymérisation radicalaire et ne pas entrer dans le mécanisme réactionnel. En conséquence, il est nécessaire de vérifier au préalable que la cible ne comporte pas de fonctions polymérisables, ou inhibitrices de la polymérisation. Par ailleurs, afin de former des empreintes moléculaires, la cible doit répondre aux contraintes exigées par le procédé de synthèse, c'est-à-dire qu'elle présente une stabilité thermique et/ou aux irradiations UV. [17]

#### II.3.3. Le monomère fonctionnel

La sélection du monomère fonctionnel est d'une importance capitale car le mécanisme général de la formation d'empreintes repose sur les interactions entre le monomère fonctionnel et le template. L'optimisation de la sélectivité et de l'affinité du MIP et donc de l'effet d'empreinte moléculaire dépend fortement de la complémentarité des caractéristiques fonctionnelles de ces deux éléments. Les monomères présentent une grande variété de fonctions (cf. Figure II.3). Ils peuvent être basiques, acides ou neutres.

## Chapitre II



**Figure II.3.** Les monomères fonctionnels les plus couramment utilisés.

### II.3.4. L'agent réticulant

Dans le processus de polymérisation, l'agent réticulant est utilisé pour figer la complexe molécule *template*/monomères fonctionnels dans une matrice polymérique rigide à fort degré de réticulation. Il assure la stabilité mécanique des empreintes obtenues après extraction de la molécule *template* et donc le maintien de la propriété de reconnaissance moléculaire. Le ratio entre la quantité d'agent réticulant par rapport à la quantité de monomères fonctionnels et la quantité de molécule *template* doit être contrôlé finement puisque les propriétés mécaniques du polymère final en dépendent. Ainsi, une quantité trop faible d'agent réticulant conduira à un polymère mécaniquement instable (trop mou) et les empreintes ne seront pas maintenues. Au contraire une trop grande quantité d'agent réticulant conduira à un polymère trop rigide et à une efficacité d'impression plus faible (moins de sites par unité de masse). Un polymère trop rigide aura un effet détrimental vis-à-vis de la diffusion de la molécule cible dans la matrice ce qui conduira à une mauvaise accessibilité de la molécule cible jusqu'aux empreintes. Le type et la quantité d'agent réticulant ont donc une incidence directe sur la capacité de liaison et la sélectivité du MIP.<sup>[18]</sup> De plus, s'il est sous forme liquide, l'ajout de l'agent réticulant

peut aider à la solubilisation du mélange de pré-polymérisation, même si ce n'est pas là sa fonction première.

Un des agents réticulant le plus employé est l'éthylène glycol diméthacrylate (EDMA) qui contient deux groupements vinyles polymérisables (voir Figure II.4).

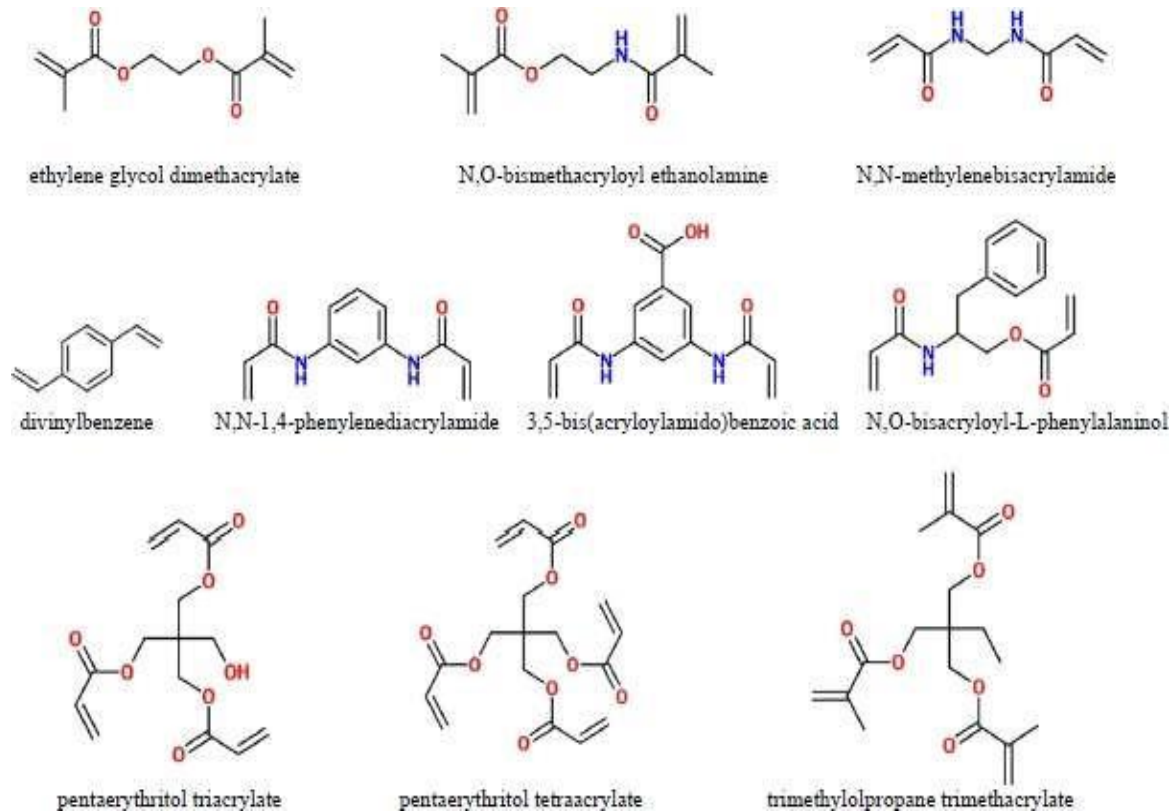


Figure II.4. Différents types d'agents réticulants. <sup>[19]</sup>

### II.3.5. Le solvant porogène

Le solvant porogène joue un rôle primordial dans la formation de la structure poreuse du polymère. Son rôle premier du solvant porogène est de solubiliser les différents constituants de la solution de pré polymérisation. Il doit également permettre la création de larges pores afin d'assurer une bonne accessibilité du template jusqu'aux cavités. Dans une approche non covalente, le solvant organique doit être judicieusement choisi afin de réduire les interférences avec le complexe de pré polymérisation. La plupart de ces interactions étant des liaisons hydrogènes ou ioniques, il s'est avéré que les solvants peu polaires et aprotiques donnent de meilleurs résultats. En effet, Sellegreen et

Shea <sup>[20]</sup> ont mis en évidence l'influence de la polarité du solvant sur la sélectivité du polymère.

La nature et la concentration du solvant détermine la morphologie, la structure et la distribution en termes de taille de pores et de surface spécifique, par la réaction de solvation de la chaîne polymérique dans le milieu réactionnel au cours de la phase initiale de la polymérisation. <sup>[21]</sup>

### II.4. Principe des MIPs

Le principe de cette technique consiste à créer un complexe de pré-polymérisation (PPC) entre la fonction monomère et la molécule cible (ou Template) avec des liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. Un réticulant (ou cross-linker) est utilisé dès le début de la polymérisation pour former un réseau réticulé en trois dimensions dans lequel la molécule cible est piégée par les interactions inter-faciales établies lors de l'étape de la PPC. Après le processus de polymérisation, la molécule cible est extraite de la matrice laissant une cavité tridimensionnelle bien définie avec des fonctionnalités orientées dans l'espace dans le réseau polymérique réticulé (Figure I. 4). A cette étape, il est important de souligner l'importance de la conformation des liaisons au niveau de la cavité formée. <sup>[22]</sup> Ainsi, le complexe moléculaire formé entre la molécule cible et les monomères fonctionnalisés est fixé à l'intérieur du réseau polymérique tridimensionnel grâce à l'utilisation d'un réticulant approprié.

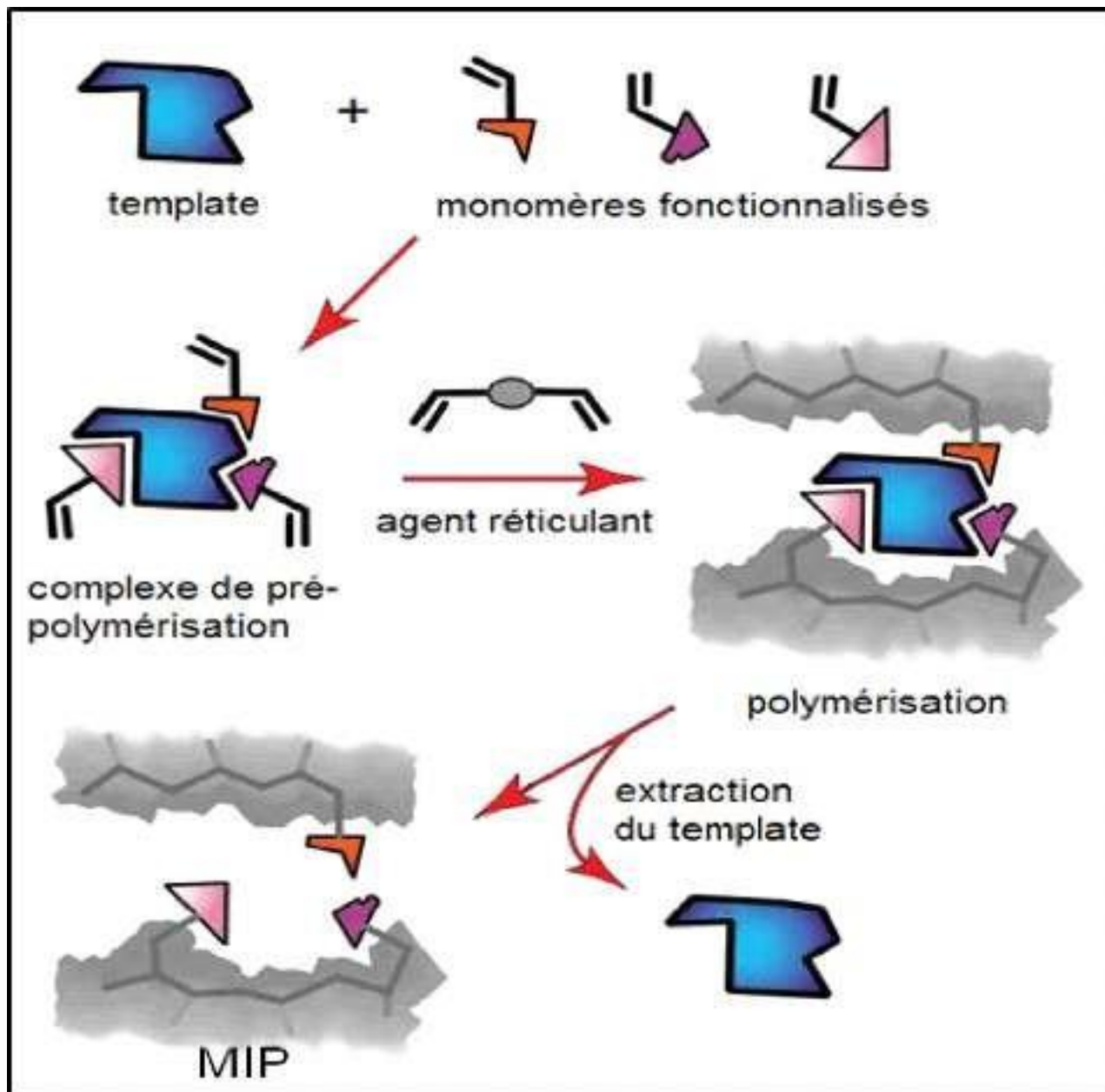


Figure I. 5. Principe de préparation des MIPs.

**L'utilisation de cette technique été appliquée aux capteurs électrochimiques** [22,24]

En effet, les MIPs peuvent être préparés en fines couches sur des électrodes [25] pour fonctionnaliser le capteur, dans le but d'obtenir une analyse très sélective et sensible des molécules dans des milieux complexes. [26,27]

Les MIPs sont utilisés, en tant que phase de reconnaissance, dans des capteurs qui interviennent dans plusieurs applications telles que la détection de pesticides, <sup>[28]</sup> de la dopamine, <sup>[29]</sup> de la mélamine, <sup>[30]</sup> et des anticorps. <sup>[31]</sup> L'inconvénient majeur de cette méthode est la perte de la sélectivité après divers extractions de la molécule cible.

### II.5. Les applications des MIPs

Les polymères à empreintes moléculaires présentent plusieurs avantages par rapport à leurs homologues biologiques :

- ❖ la stabilité thermique et chimique.
- ❖ le faible coût et la facilité de préparation.
- ❖ la stabilité pendant le stockage.
- ❖ la haute résistance mécanique.
- ❖ la résistance à la chaleur et à la pression.
- ❖ les opérations répétées d'extraction sans perte d'activité.

Cette résistance physico-chimique des matériaux à empreintes moléculaires les prédispose aux applications où l'utilisation de biomolécules est impossible. Les polymères à empreintes moléculaires trouvent de plus en plus des applications dans nombreux domaines de la chimie et la biologie. Ils sont utilisés en tant que matériaux d'affinité pour les capteurs, <sup>[32]</sup> qu'anticorps artificiels, <sup>[33]</sup> ou bien qu'adsorbants pour l'extraction en phase solide SPE, <sup>[34]</sup> que filtres, <sup>[35]</sup> qu'adsorbants sur des barreaux magnétiques pour la micro extraction « Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE», <sup>[36]</sup> Ils sont aussi utilisés en tant que phases stationnaires en chromatographie en phase liquide (CPL), électrophorèse capillaire (EC) et électrochromatographie (CEC). <sup>[37]</sup>

### Conclusion

Cette étude bibliographique montre la très large gamme de recherches effectuées sur la modification de surface par les polymères conducteurs. Ce chapitre nous a permis de donner une idée générale sur la technique de l'empreinte moléculaire.

### Références bibliographiques

- [1] P. Turkewitsch, R. Massé, et W. S. Powell, « Molecular Imprinting », in *Advanced Concepts in Fluorescence Sensing*, C. D. Geddes et J. R. Lakowicz, Éd. Boston, MA: Springer US, **2005**, p. 157–209.
- [2] B. Sellergren, *Molecularly Imprinted Polymers: Man-Made Mimics of Antibodies and their Application in Analytical Chemistry*. Elsevier, **2000**.
- [3] F. H. Dickey, « The Preparation of Specific Adsorbents », *PNAS*, vol. 35, n° 5, p. 227–229, janv. **1949**.
- [4] G. Wulff, A. Sarhan, et K. Zabrocki, « Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates », *Tetrahedron Letters*, vol. 14, n° 44, p. 4329–4332, **1973**.
- [5] D. R. Kryscio et N. A. Peppas, « Surface imprinted thin polymer film systems with selective recognition for bovine serum albumin », *Analytica Chimica Acta*, vol. 718, p. 109–115, **2012**.
- [6] Malitisa C., Losito I., Zambonin P.G, *Anal. Chem*, 71 (**1999**) 1366-1370.
- [7] Peng H., Liang C., Zhou A., Zhang Y., Xie Q., Yao S., *Anal. Chim. Acta*, 423 (**2000**) 221-228.
- [8] Blanka Tóth, These de doctorat, (**2010**)
- [9] Sellergren B., *Chiral Separation Technique*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, (**2001**) 153-184.
- [10] Shim Y.-H., Yilmaz E., Lavielle S., Haupt K., *Analyst* 129 (**2004**) 1211-1215.
- [11] Claude B., Morin P., Lafosse M., Belmont A.-S., Haupt K., *Talanta* 75 (2008) 344-350.
- [12] Pichon V., Haupt K., *J. Liq. Chromatogr. Rel. Techn.*, 29 (**2006**) 989-1023.
- [13] Andersson L.I., Schweitz L., *Handb. Anal. Sep.*, 4 (**2003**) 45-71.
- [14] Lanza F., Sellergren B., *Adv. Chromatogr.*, 41(**2001**)137-173.
- [15] Haupt K., Mosbach K., *Chem. Rev.*, 100 (**2000**) 2495-2504.
- [16] Whitcombe M.J., Alexander C., Vulfson E.N., *Trends Food Sci. Technol.*, 8 (**1997**) 140-145.

## References bibliographiques

---

- [17] BAKAS, Idriss. Modélisation moléculaire et synthèse de polymères à empreintes moléculaires pour l'extraction sélective sur phase solide d'insecticides organophosphorés à partir d'échantillons naturels: application à l'huile d'olive. **2012**. Thèse de doctorat. Perpignan.
- [18] G. Vasapollo, R. D. Sole, L. Mergola, M. R. Lazzoi, A. Scardino, S. Scorrano, et G. Mele, « Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective », *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, n° 12, p. 5908–5945, sept. **2011**.
- [19] L. Chen, X. Wang, W. Lu, X. Wu, and J. Li, 'Molecular imprinting: perspectives and applications', *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 8, pp. 2137–2211, **2016**.
- [20] C. Algieri, E. Drioli, L. Guzzo, and L. Donato, 'Bio-Mimetic Sensors Based on Molecularly Imprinted Membranes', *Sensors*, vol. 14, no. 8, pp. 13863–13912, Jul. **2014**.
- [21] B. Sellergren et K. J. Shea, « Influence of polymer morphology on the ability of imprinted network polymers to résoudre enantiomers », *Journal of Chromatography A*, vol. 635, n° 1, p. 31–49, avr. **1993**.
- [22] S. A. Piletsky, T. L. Panasyuk, E. V. Piletskaya, I. A. Nicholls, M. Ulbricht, «Receptor and transport properties of imprinted polymer membranes - a review», *Journal of Membrane Science*; 157, **1999**, 263-278.
- [23] S. Gam-Derouich, M. Jouini, D. Ben Hassen-chehimi, M. M. Chehimi, « Aryl diazonium salt surface chemistry and graft photopolymerization for the preparation of molecularly imprinted polymer biomimetic sensor layers», *Electrochimica. Acta* ; 73, **2012**, 45-52.
- [24] B. Bali Prasad, D. Jauhari, M. P. Tiwari, «A dual-template imprinted polymer-modified carbon ceramic electrode for ultra-trace simultaneous analysis of ascorbic acid and dopamine», *Biosensors and Bioelectronics* ; 50, **2013**, 19-27.
- [25] M. Lütfi Yola, N. Atar, «A novel voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in paminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes : Application to the simultaneous determination of quercetin and rutin», *Electrochimica. Acta*; 119, **2014**, 24-31.

## References bibliographiques

---

- [26] D.J. Dyer, J. Feng, R. Schmidt, V.N. Wong, T. Zhao, Y. Yagci, « Photoinduced Polymerization from Dimethylamino-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold», *Macromolecules*; 37, **2004**, 7072-7074.
- [27] E. Pardieu, H. Cheap, C. Vedrine, M. Lazerges, Y. attach, F. Garnier, S. Remita, C. Pernelle, «Molecularly imprinted conducting polymer based electrochemical sensor for detection of atrazine», *Analytica Chimica Acta* ; 649, **2009**, 236-245
- [28] N. Maouche, M. Guergouri, S. Gam-Derouich, M. jouini, B. Nessark, M.M. Chemi, «Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine», *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 685, **2012**, 21-27.
- [29] B. Wu, Z. Wang, D. Zao, X. Lu, «A novel molecularly imprinted impedimetric sensor for melamine determination», *Talanta*; 101, **2012**, 374-381.
- [30] K. Haupt, K. Mosbach, «Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors», *Chemical Reviews*; 100, **2000**, 2495-2504
- [31] Kugimiya, A.; Takei, H. Preparation of Molecularly Imprinted Polymers with Thiourea Group for Phosphate. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 564 (2), 179–183.
- [32] Fuchs, Y., Soppera, O., & Haupt, K. (2012). Photopolymerization and photostructuring of molecularly imprinted polymers for sensor applications. *Analytica Chimica Acta*, 717(0), 7-20.
- [33] Lu, Y., Li, C., Wang, X., Sun, P., & Xing, X. (2004). Influence of polymerization temperature on the molecular recognition of imprinted polymers. *Journal of Chromatography B*, 804(1), 53-59.
- [34] Li, J., Zhang, X., Liu, Y., Tong, H., Xu, Y., & Liu, S. (2013). Preparation of a hollow porous molecularly imprinted polymer using tetrabromobisphenol A as a dummy template and its application as SPE sorbent for determination of bisphenol A in tap water. *Talanta*, 117(0), 281-287.
- [35] J., Cai, C., Lai, S., Yang, L., Luo, L., Yang, H., Chen, Y., & Chen, X. (2013). Synthesis and application of a molecularly imprinted polymer as a filter to reduce polycyclic aromatic hydrocarbon levels in mainstream cigarette smoke. *Reactive and Functional Polymers*, 73(12), 1606-1611.

## References bibliographiques

---

- 1  
2  
3  
4 [36] Xu, Z.-G., Du, Z., Hu, Y.-L., Hu, Y.-F., Pan, Y.-P., & Li, G.-K. (2012). Preparation of  
5 Trimethoprim Molecularly Imprinted Stir Bar Sorptive Extraction and Its Application for Trace  
6 Analysis of Trimethoprim and Sulfonamides in Complex Samples. *Chinese Journal of Analytical  
7 Chemistry*, 40(7), 1002-1010.
- 8 [37] Alexander, C., Andersson, H. S., Andersson, L. I., Ansell, R. J., Kirsch, N., Nicholls, I. A.,  
9 O'Mahony, J., & Whitcombe, M. J. (2006). Molecular imprinting science and technology: a survey of  
10 the literature for the years up to and including 2003. *Journal of Molecular Recognition*, 19(2), 10180.

# Chapitre III

DISPOSITIFS ET TECHNIQUES

EXPÉRIMENTAUX

laboratoire Elhama Khanchela

#### Introduction

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première sera consacrée à la présentation des dispositifs expérimentaux et la description des produits chimiques et biologiques utilisés. Lors de la deuxième partie, nous parlerons des techniques électrochimiques évoquées dans notre travail. La dernière partie sera consacrée à la fonctionnalisation de la surface de l'électrode de platine.

#### ➤ Partie I

#### I. Appareillage et dispositifs expérimentaux

##### I.1.Montage électrochimique

Pour les mesures de voltamétrie cyclique et de voltamétrie à ondes carrées, le montage expérimental est celui de la figure III.1. Elles ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat « Autolab », avec une cellule électrochimique, permettant d'appliquer et de contrôler une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Un micro-ordinateur doté d'un logiciel, est utilisé pour traiter les données et enregistrer le volamogramme.



Figure III.1. Appareillages de mesures électrochimiques.

##### I.1.1La Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'un montage classique à trois électrodes, la conception de la géométrie de la cellule a été optimisée pour pouvoir travailler avec des petits volumes.



Figure III.2. Cellule électrochimique.

La cellule électrochimique constituée de trois électrodes :

- **Une électrode de travail** : sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
- **Une électrode de référence** : dont le potentiel est constant et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- **Une électrode auxiliaire** : appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique.

Nous avons procédé par l'utilisation d' :**Un système à trois électrodes**

#### I.1.1.1. L'électrode de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exact entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail.



**Figure III.3.** L'électrode de référence.

#### **I.1.1.2. La contre électrode ou électrode auxiliaire**

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



**Figure III.4.** La contre électrode ou électrode auxiliaire.

#### **I.1.1.3. L'électrode de travail**

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période.

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

**Electrode de platine :** L'électrode de platine est très fréquemment utilisée, car elle présente une grande résistance à l'oxydation. Electrode de travail sur la laquelle on dépose notre membrane, c'est du platine avec un diamètre de 8 mm, longueur de 120 mm.



Figure III.5. Électrode en platine.

#### I.1.1.3.1 Propriétés électrochimiques d'électrodes de travail

##### Nettoyage de l'électrode de Platine

Il est nécessaire que l'électrode soit nettoyée avant toute analyse. Un traitement différent s'avère nécessaire pour ces électrodes à cause de leur épaisseur et de leurs différentes conceptions. En effet les électrodes de platine sont nettoyées en deux étapes. L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min. Ensuite, elle est séchée sous flux d'air. La deuxième étape de nettoyage est la plus importante où l'électrode de platine est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%),  $H_2SO_4$ , et de 1/3 d'eau oxygénée,  $H_2O_2$ . L'échantillon est laissé 1 minute dans la solution. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau ultra pure et séchée sous un flux d'azote. Pour obtenir un état de surface reproductible en préalable aux dépôts, les électrodes ont été prétraitées par des cycles voltamétriques à 0,1 V/S entre -0,2 V et 1,4 V et répétés en milieu acide sulfurique dilué à 0.5M jusqu'à l'obtention d'un Voltamogramme stable.



**Figure III.6.** Nettoyage de l'électrode de Platine.

**Un potentiostat – galvanostat :** Un potentiostat Galvanostat SP-300 qui permet de polariser l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Ce potentiostat est conçu de manière à s'imposer à une modulation sinusoïdale de faible amplitude.

**I.1.3. Un micro-ordinateur :** avec le logiciel voltameter pour représentation le résultat, avec le logiciel origine pour trace la courbe de balayage.

**I.1.4. La cage faradique :** L'utilisation d'une cage faradique reste indispensable pour pouvoir éliminer les interférents électriques.

**I.1.5. L'électrolyte :** L'électrolyte support que nous avons utilisé est la solution équimolaire (1mM) du couple redox (Ferricyanure ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ )/ferrocyanure ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ )) dans le KCl (0.1M). les solutions doivent être conservées à l'obscurité et dans des flacons de verre teinté. D'autre part, l'usage d'une solution contenant le couple redox comme par exemple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

Pour l'étude des caractérisations électrochimiques des couches obtenues, on a utilisé un électrolyte support qui est le PBS (0.1M, pH=7.4). Le tampon phosphate salin (PBS : phosphate buffered saline) est une solution tampon couramment utilisée en biochimie. Il s'agit d'un soluté contenant du l'hydrogénophosphate de potassium ( $\text{HK}_2\text{PO}_4$ ), du potassium dihydrogénophosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) et du chlorure de potassium. Ce tampon sert surtout à rincer l'électrode modifiée avant les mesures électrochimiques pour enlever toutes les molécules qui ne sont pas adsorbées.

## I.2. Produits chimiques et biologiques utilisés

#### I.2.1. Acide ascorbique

##### I.2.1.1. Généralités

Considérées comme des substances indispensables à la croissance, à la reproduction, au bon fonctionnement de tous les organes du corps et une source nutritive importante que l'homme ne peut pas synthétiser et donc doit être apportée par l'alimentation, les connaissances sur les vitamines ont donc beaucoup progressé ces dernières années. Elles sont présentes dans des produits d'origine végétale comme les fruits, les légumes, les huiles... et d'origine animale tels que, les œufs, la viande et les abats ainsi que les produits laitiers et les poissons.

Les vitamines sont un groupe de composés organiques complexes dont le corps a besoin en petites quantités. À titre indicatif, la quantité exacte en vitamine C que le corps en a besoin est inconnue, on pense que la dose journalière est de 45 à 75 mg. La vitamine C, ou l'acide ascorbique, est présente dans divers fruits et légumes. Il s'agit d'un composé organique blanc, cristallin, qui peut être synthétisé à partir du glucose ou d'extrait de certaines sources naturelles telles que le jus d'orange. La vitamine C a été d'abord isolée à partir de jus de lime par *Szent-Gyorgy* en 1928 (Mansour et Aljoubbeh, 2014).

La vitamine C joue un rôle vital, tout d'abord, en contribuant à la synthèse du collagène autour des os, des dents, du cartilage, de la peau et des tissus endommagés. Elle est nécessaire pour activer diverses enzymes liées au système nerveux, hormonale et la detoxification hépatique. Aussi, la vitamine C augmente la vitesse d'absorption du fer, du calcium et de l'acide folique, comme elle réduit les réactions allergiques en stimulant le système immunitaire et favorise la formation de la bile dans la vésicule biliaire et facilite l'excrétion de divers stéroïdes. Le rôle d'antioxydant de la vitamine C est bien connu.

La vitamine C fut constatée par *Amiral James Lind* en 1747, il utilisa du jus de citron pour sauver les marins du scorbut. L'isolement sous forme cristalline de la molécule de vitamine C fut réalisé à partir du jus d'orange, de chou et des glandes surrénales par *Albert Szent-Gyorgyi* (Lemerini, 2006).

##### I.2.1.2. Structure

Le terme de vitamine C est utilisé comme terme générique pour tous les composés possédant l'activité biologique de l'acide L-ascorbique. Ce dernier est également connu sous le nom d'acide L-xylol-ascorbique, la vitamine anti-scorbut et la vitamine C, de formule

chimique brute « C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> » et d'un poids moléculaire de 176,13 g/mol (Levine et al., 1995; Sies et Stahl, 1995). La vitamine C est un acide organique dont la structure est apparentée à celle des sucres à six atomes de carbone peut être reconsidérée comme un dérivé cyclique des hexoses. L'acide ascorbique comporte une fonction lactone, une fonction en diol (HO-C=C-OH) support de son activité biologique et qui confère à la molécule des propriétés acides et deux fonctions alcool (figure III.7) (Guilland et al., 1998).

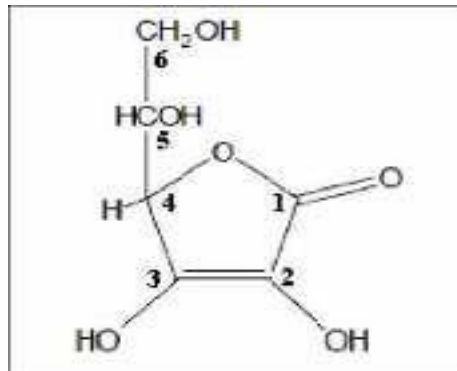


Figure III.7. Structure chimique de l'acide ascorbique.

La majorité des vertèbres sont capables de synthétiser de grandes quantités de vitamine C à partir du glucose alors que l'être humain et la plupart des primates n'ont pas cette capacité et doivent donc obligatoirement avoir cette vitamine dans l'alimentation. La vitamine C est une substance hydrosoluble qui ne peut être stockée dans l'organisme contrairement à des vitamines liposolubles comme la vitamine A ou D (Corjon, 2012).

### I.2.1.3. Propriétés physico-chimiques

L'acide L'ascorbique se présente sous forme de cristaux blancs, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans les solvants organiques. Il s'oxyde de façon réversible en acide de hydro-L-ascorbique (DHA). La forme réduite et la forme oxydée sont en équilibre avec une forme radicalaire, instable, le radical ascorbyle (figure III.7). L'agent oxydant habituel de l'acide ascorbique est l'oxygène dont l'activité est catalysée par des traces de métaux comme le cuivre et le fer.

Caractéristiques	L'acide ascorbique
Formule brute	$C_6H_8O_6$
Pureté	99,0%
Masse moléculaire	176,1241 g/mol
Ph	2 – 3
PKa	4,70

**Tableau III.1.** Propriétés chimiques de l'acide ascorbique.

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

**Tableau III.2.** Propriétés physiques de l'acide ascorbique.

### I.2.2. La polyaniline

La polyaniline est un polymère électro conducteur fonctionnel qui est largement utilisée dans la technologie des biocapteurs vue sa capacité de fournir une plate-forme d'immobilisation efficace avec des capacités uniques de transfert d'électrons et des plusieurs voies de transduction de signal. En effet, la matrice poreuse et synthétique de la polyaniline fournit un microenvironnement approprié pour l'immobilisation des biomolécules afin d'assurer une bonne accessibilité des espèces à la reconnaissance des sites catalytiques ainsi que de fournir une orientation spatiale des biomolécules pour faciliter leur orientation vers la cible.



Figure III.8. Produits utilisés.

➤ **Partie II**

**II.1 La voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique <sup>[1, 2]</sup> est l'une des techniques les plus utilisées pour l'étude des systèmes électrochimiques. La principale propriété de cette méthode est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction se produisant à l'électrode de travail <sup>[3, 4]</sup>. Elle permet aussi la détection d'intermédiaires réactionnels labiles et contribue à préciser des cinétiques de réaction <sup>[5]</sup>. Lors de l'analyse, seules les concentrations en espèces électroactives à la surface de l'électrode subissent d'importantes variations, tandis que les concentrations au sein de la solution ne sont pratiquement pas affectées <sup>[1]</sup>. La voltampérométrie cyclique est une technique impliquant un balayage triangulaire de potentiel c'est à dire un balayage aller à partir d'un potentiel à courant nul,  $E_i$ , jusqu'à une valeur finale,  $E_f$ , suivi du balayage retour au potentiel initial  $E_i$ . Le courant est mesuré, à l'électrode de travail, en milieu non agité, pendant le balayage en potentiel. La courbe résultant de l'enregistrement du courant en fonction du potentiel imposé est appelée voltampérogramme cyclique (figure III.9).

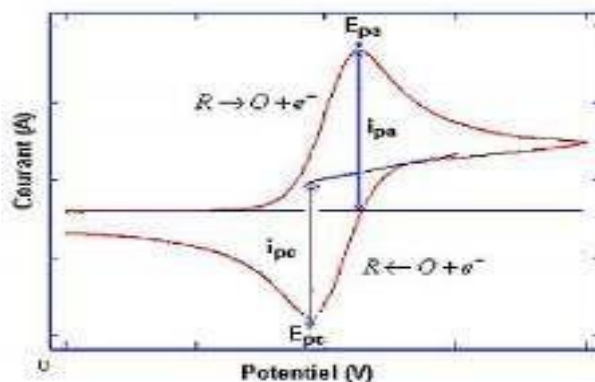


Figure III.9 .Voltamogramme cyclique d'un couple redox.

Cette courbe permet de connaître les potentiels d'oxydations ( $E_{pa}$ ) et de réductions ( $E_{pc}$ ), ainsi que les intensités des courants des pics  $i_{pc}$  et  $i_{pa}$  de l'espèce étudiée Figure (III.9). Cette technique nous permet principalement de vérifier que le comportement du système observé est de type diffusif.

### II.1.2.Application

La Voltammétrie cyclique peut être utilisée qualitativement pour donner une « empreinte digitale » des processus électrochimiques, retracer les effets réversibles et irréversibles, et déterminer les niveaux de tension qui produisent une opération stable. Ainsi la Voltammétrie cyclique quantitative est également possible, par exemple pour mesurer les densités de charge associées au processus d'intercalation / désintercalation. [6]

### II.2. Voltampérométrie à signaux carrés (SWV : Square Wave Voltammetry)

Au début des années 60, on voyait apparaître différentes méthodes pour améliorer la sensibilité et la sélectivité des méthodes voltampérométriques. En effet, la présence d'un courant de charge non négligeable, lié à la double couche, limite considérablement l'application analytique de ces techniques. Le courant capacitif, résultant du comportement de la double couche comme condensateur est difficile à éliminer. Lorsqu'on applique un échelon de potentiel, la variation du courant capacitif décroît exponentiellement en fonction du temps  $t$  [7].

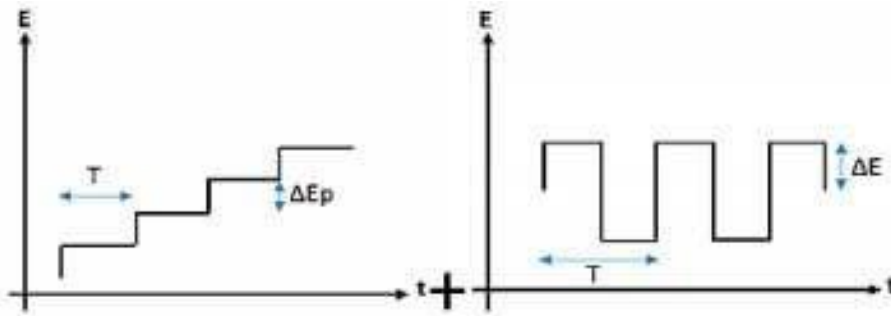
$$C_{\text{capacitif}} = E/R_c \exp(-t/R_c C_d) \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 1)}$$

Où

- $R_s$  : est la résistance de la solution entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence.

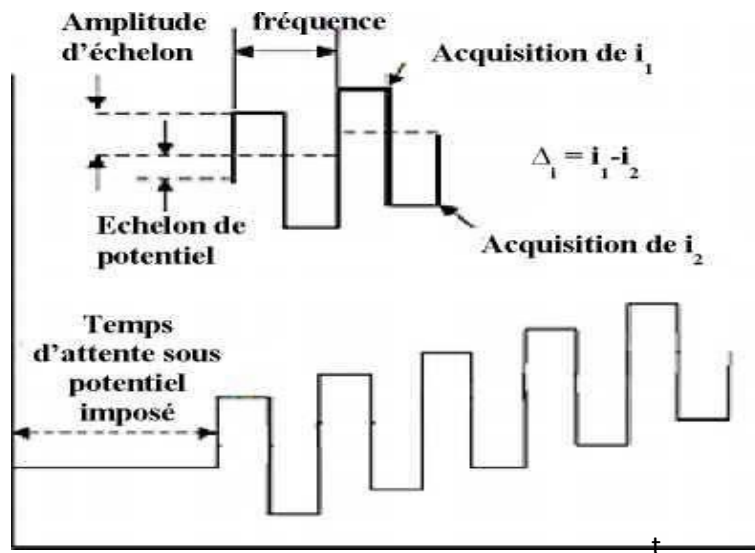
- $C_d$  : la capacité du condensateur équivalent a la double couche.

La voltampérométrie a signaux carrés (en anglais : square wave voltammetry (SWV)) a été introduite par *L. Ramaley* et *S. Krause* [8] puis développée par *R. et J. Osteryoung* et al. [9], elle est basée sur la superposition de la tension carrée symétrique a une tension en escalier Figure (III.10), de sorte que le début de chaque impulsion coïncide en temps et en polarité avec une marche d'escalier, tandis que la partie inverse de la tension carrée s'établit à mi-chemin de la marche.



**Figure III.10** .Superposition de la tension carrée symétrique à une tension en escalier.

Le courant est mesuré deux fois par période, une première fois à la fin de l'impulsion dans le sens direct et une seconde fois à la fin de l'impulsion dans le sens inverse. La figure III.11 schématise la forme de potentiel appliquée dans le cas de la SWV.



**Figure III.11.** Allure de la commande de potentiel imposé en fonction du temps en

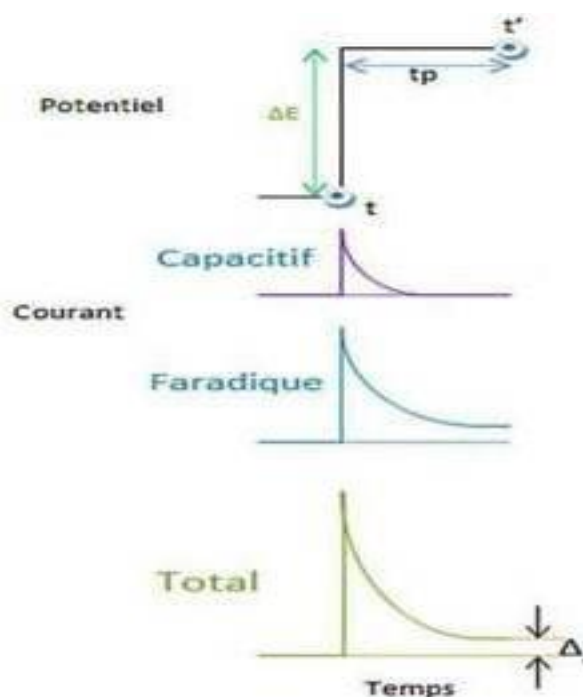
Voltammétrie a vague carrée.

Les paramètres caractéristiques de la voltammétrie à vague carrée sont :

- $A_{Ep}$ : Pas d'escalier (mV).
- $AE$  : amplitude de l'échelon (mV).
- $f$  : fréquence ( $s^{-1}$ ).

Lors de l'impulsion, le potentiel de l'électrode de travail est change quasi instantanément.

La charge emmagasinée dans la double couche dépend du potentiel appliqué aux bornes de ce condensateur. L'adaptation de cette charge induit un courant capacitif qui décroît exponentiellement au cours du temps. Parallèlement à cela, aux potentiels ou une réaction faradique a lieu, l'impulsion provoque une variation brusque des concentrations d'oxydant et de réducteur à l'électrode qui modifie le gradient de concentration et conduit à une variation du courant faradique. Celui-ci décroît moins vite que le courant capacitif. La Figure III.12 montre la dépendance temporelle des courants capacitif et faradique après un saut de potentiel.



**Figure III.12.** Evolution temporelle des courants capacitif, faradique et total suite à une Impulsion de potentiel.

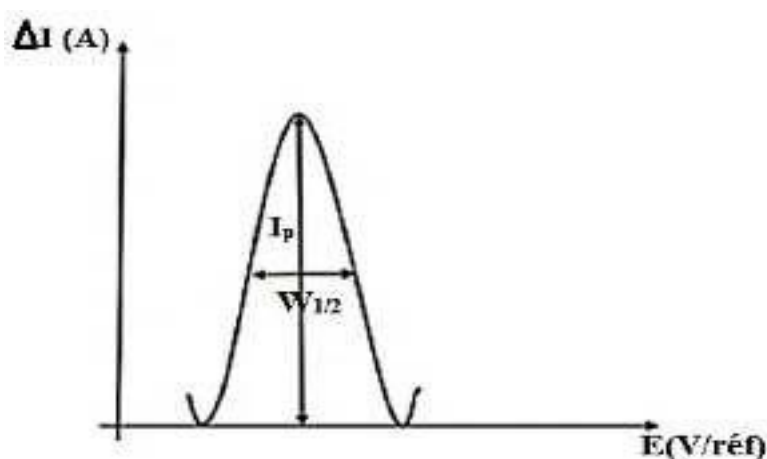
Le courant est mesuré juste avant ( $t$ ) et à la fin ( $t'$ ) d'une impulsion de hauteur  $\Delta E$  et de durée  $t_p$  constantes. La différence entre les courants mesurés,  $\Delta i = i_2 - i_1$ , est portée en fonction du potentiel précédant l'impulsion. En voltammétrie à signaux carrés, le courant capacitif ( $i_c$ ) possède pratiquement la même valeur aux instants  $t$  et  $t'$ . Donc la résultante différentielle ( $i_2(t') - i_1(t)$ ) est pratiquement nulle. Cette méthode permet donc de privilégier considérablement le courant faradique par rapport au courant capacitif. En effet, la différence

entre les courants reste importante à la fin de l'impulsion. Grâce à cette technique, la mesure ne porte que sur le courant faradique, ce qui permet d'augmenter la sensibilité de la mesure. Dans cette méthode, la vitesse de balayage peut varier dans des larges gammes, en effet cette vitesse est égale au rapport entre le pas de l'escalier et la période de la tension carrée [10] :

$$V = \Delta E_p / T \dots\dots\dots (\text{Eq. III. 2})$$

- $\Delta E_p$ : Pas d'escalier (mV).
- $T$  : période (s).

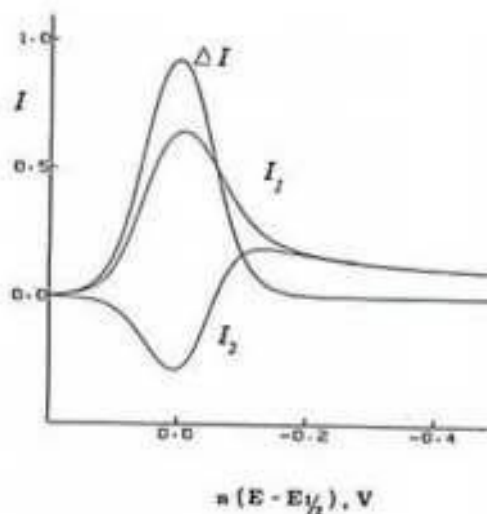
Le balayage peut donc être très rapide, ce qui permet de réduire de façon importante la durée d'analyse d'un échantillon et d'obtenir une moyenne de plusieurs cycles pour accroître le rapport signal/bruit.



**Figure III.13.** Voltamogramme à signaux carrés représentatif des courbes obtenues avec la méthode.

**II.1.3. Principe de la voltampérométrie à ondes carrées**

Le signal d'excitation est obtenu en superposant à un « escalier » de potentiel, de hauteur  $\Delta E_p$  une onde carrée symétrique d'amplitude  $\Delta E_s$  en phase avec la fréquence des « marches de l'escalier » (figure III.13). Le courant est échantillonné pendant des intervalles de temps très courts à la fin de chaque impulsion là où le courant de charge est pratiquement constant. Le voltampérogramme résultant (figure III.12) correspond en fait à la différence des courants anodiques et cathodiques échantillonnés ( $\Delta I = I_1 - I_2$ ), éliminant ainsi le courant capacitif. La hauteur de pic est proportionnelle à la concentration de l'espèce électro active, et le potentiel de pic correspond au potentiel de demi-vague observé en voltamétrie normale. Le pas de potentiel  $\Delta E_p$  la période de pas  $1/f$  et l'amplitude de l'impulsion  $\Delta E$  sont trois paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est à dire le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode.



**Figure III.14.** Voltampérogramme résultant d'une impulsion « ondes carrées ».  $I_1$ ,  $I_2$  et  $\Delta I$  représentent respectivement, le courant aller, le courant retour et le rapport entre les deux courants  $I_1$ ,  $I_2$ , pour un couple Oxydant-réducteur.

**II.1.4 La Voltammétrie a signaux carres possède de nombreux avantages**

- Augmenter le rapport courant faradique/courant capacitif, et ainsi la sensibilité. En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique (le courant capacitif relatif à la double couche électrochimique décroît d'une manière exponentielle avec le temps.

Abaisser la limite de détection et obtenir une meilleure précision et ainsi améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport courant faradique/courant capacitif mais également par la réduction du temps de mesure.

#### II.1.4.1. Application

L'application de SWV a été très répandue dans la dernière décennie, surtout en raison, de sa grande sensibilité aux réactions confinées à la surface des électrodes. La voltammétrie à onde carrée a été appliquée dans de nombreuses mesures électrochimiques et électro analytiques.

#### ➤ Partie III

#### III.1 Fonctionnalisation de l'électrode de platine Réalisation du dépôt

La modification de l'électrode de platine (Pt) par une couche de polymère a été réalisée par voltamétrie cyclique dans une cellule électrochimique contenant un mélange d'aniline (0.1M) et d'acide sulfurique (0.5M).

Dans notre travail, le dépôt de polymère a été réalisé par voie électrochimique à l'aide de la voltamétrie cyclique en utilisant l'aniline (0.1M) et l'acide sulfurique (0.5M) qui est utilisé comme électrolyte support. La figure III.16 montre le spectre des Voltamogrammes cycliques enregistrés au cours de l'électrodéposition de la couche de polyaniline (20 cycles). Au cours du premier balayage de potentiel, le courant maximal correspond au potentiel d'oxydation du monomère. Dans des balayages ultérieurs, le film continu de se développer et ceci se montre par l'augmentation des intensités des pics anodiques et cathodiques. L'oxydation réversible du polymère (processus de dopage/dédopage) se produit pour un potentiel plus bas que celui du monomère correspondant et ainsi le processus est mis en évidence durant le balayage.



Figure III.15. Électro déposant un film de PANI sur une électrode PANI/Platine.

### III.2. Application de la couche électro déposée à l'immobilisation de la polyaniline pour la détection d'acide ascorbique

Avant chaque mesure électrochimique, les électrodes sont stabilisées dans un tampon phosphate (0.1M) a pH=7. Des petits volumes de solution d'acide ascorbique sont ensuite injectés par SQW, cela permet l'obtention des Voltamogrammes suivants.

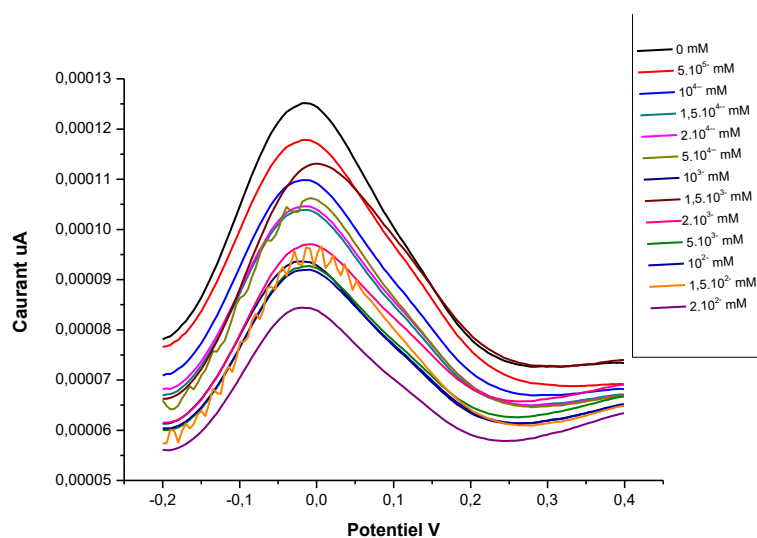


Figure III.16 .Voltamogrammes de DPV relatives à la détection d'acide ascorbique dans un milieu de PBS (0,1M), pH=7.

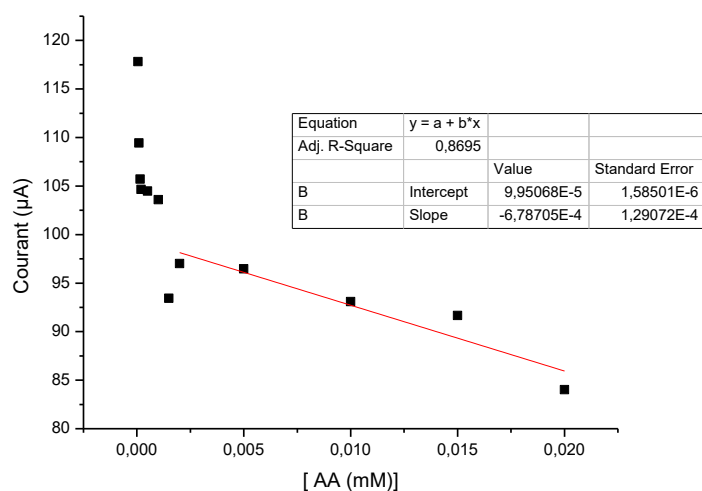


Figure III.17.Courbe d'étalonnage relatif à la détection d'acide ascorbique.

Les Voltamogrammes de la **figure III.16** et **figure III.17** montrent la présence d'un pic d'oxydation qui apparait vers 0.07V / (Ag/ AgCl/ KCl saturée) ce qui confirme les propriétés électroactives de la couche à base de polyaniline vis-à-vis d'acide ascorbique. Aussi, le courant des pics augmente avec la concentration de ce dernier. La **figure III.17** présente les caractéristiques de la sensibilité de l'électrode modifiée. En effet, l'électrode modifiée Pt/PAN/NIP présente une sensibilité de 0,8695 A/mol.L<sup>-1</sup> définie sur un domaine de linéarité de 0 à 2.10<sup>-4</sup> M d'acide ascorbique.

#### Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons modifié une électrode de platine électrochimiquement par le polymère conducteur la polyaniline. La caractérisation de cette électrode s'est faite à l'aide d'une sonde redox par voltamétrie cyclique. Nous avons par la suite démontré la possibilité d'appliquer le système élaboré comme capteur pour la détection d'acide ascorbique. En effet, l'électrode modifiée Pt/PAN/NIP présente une sensibilité de 0,8695 A/mol.L<sup>-1</sup> définie sur un domaine de linéarité de 0 à 2.10<sup>-4</sup> M d'acide ascorbique.

#### Remarque importante

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour compléter cette étude.

- Etude de la couche à base de polyaniline vis-à-vis d'acide ascorbique par la technique de l'empreinte moléculaire.
- Etude de la couche à base de polyaniline vis-à-vis la dopamine par la technique de l'empreinte moléculaire.

**Références bibliographiques**

- [1] R.J. Hunter, « Zeta Potential in Colloid Science », Academic Press Inc., San Diego, (1988).
- [2] E. Benoit, P. Maincent, J. Bessière, Int. J. Pharm., 84(1992)283.
- [3] E. Benoit, O. Prot, P. Maincent, J. Bessière, Pharm. Res., 4(1994) 585.
- [4] A. Ishikawa, T. Hanai, N. Koizumi, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 62 (1984)251.
- [5] P.R. Moses, L. Wier, R.W. Murray, Anal. Chem., 47(1982)1975.
- [6] C. G. Granqvist (2002), Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science B.V, Amsterdam, p.95.
- [7] J. C. Helfrick, et L. A. Bottomley, J. Anal. Chem. 81 (2009) 9041–9047.
- [8] L. Idrissi, «Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphaté, nitrate, nitrite et ammonium», Thèse de l'Université Mohammed V – Agdal Rabat, (2006).
- [9] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, J. Diamond and Related Materials, 11 (2002) 1670– 167.
- [10] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, Physical Review Letters 56 (1986) 930.

## *Conclusion générale*

---

Un des objectifs de notre travail était d'élaborer une électrode modifiée par une couche de polymère conducteur en vue d'application biocapteur. Nous avons ainsi déposé une couche de polyaniline-NET par voie électrochimique à la surface d'une électrode de platine. En effet, pour garantir la bonne adhésion du polymère électro-déposé à l'interface solide-liquide une étape de prétraitement de l'électrode paraît nécessaire voire exigée.

Au cours de ce travail, nous avons modifié une électrode de platine électrochimiquement par le polymère conducteur le polyaniline. La caractérisation de cette électrode s'est faite à l'aide d'une sonde redox par voltamétrie cyclique. Nous avons par la suite démontré la possibilité d'appliquer le système élaboré comme capteur pour la détection d'acide ascorbique. En effet, l'électrode modifiée Pt/PAN/NIP présente une sensibilité de  $0,8695 \text{ A/mol.L}^{-1}$  définie sur un domaine de linéarité de 0 à  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  d'acide ascorbique,

Les perspectives de notre travail se déclinent sous différents volets qui devraient permettre de confirmer certains de nos résultats ou de compléter cette étude.

- Etude de la couche à base de polyaniline vis-à-vis d'acide ascorbique par la technique de l'empreinte moléculaire
- Etude de la couche à base de polyaniline vis-à-vis la dopamine par la technique de l'empreinte moléculaire
- Il faudrait reprendre l'électrodéposition et la caractérisation du polymère en présence du NET en utilisant la spectroscopie d'impédance pour mieux expliquer l'engagement du NET avec la couche électro déposée et modéliser l'interface solide/liquide.
- De même il faudrait poursuivre l'étude sur l'immobilisation de l'enzyme en présence des nanomatériaux comme les nanotubes de carbone, les nanoparticules et les molécules organiques ou inorganiques électroactives.