

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Année 2018

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

Modification d'électrode par électropolymérisation de l'aniline : Application à l'électroanalyse

Option:

Génie Chimique

Par

BOUDELLIOUA Abderraouf

DIRECTEUR DE MEMOIRE : **ZOUGAR Saida**

MCA.

Univ. Annaba

DEVANT LE JURY

Président : **TIFOUTI Lakhdar**

Pr.

Univ. Annaba

Examineur : **SAYOUD Nassim**

MAB.

Univ. Annaba

Dédicace

A mes très chers parents qui m'ont poussé à la réussite de mes études ;

A ma sœur et mon frère ;

A mes aimables grand-mère et grand-père ;

A Mes tantes et mes oncles, et l'ensemble de toute ma famille ;

A mes chers amis : Houssam, Oussama, Achref, Imad et Aissa, et tous mes amis ;

A tous ceux qui souhaitent ma réussite et mon bonheur ;

A moi-même.

Thank you !

Remerciement

«Quiconque ne remercie pas les gens, ne remercie pas Dieu »

Tout d'abord, je remercie DIEU, qui m'a éclairé le chemin et m'a offert la volonté et la patience pour que je puisse concrétiser ce travail.

Puis ;

Je remercie ma directrice de thèse : Mme : ZOUGAR SAIDA pour avoir acceptée de diriger cette thèse, ainsi pour l'aide et les conseils précieux qu'elle m'a apportés durant la période de sa réalisation.

Je n'oublie pas de remercier également :

- + Les membres de jury pour avoir accepté de prendre part dans l'évaluation de ce travail.*
- + Le corps d'enseignants.*
- + Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail, plus particulièrement le doctorant, monsieur :Elbahi Djaalab.*

Toutes mes gratitudes aussi à mes collègues de promotion.

TABLE DES MATIERES

Introduction général	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Revue bibliographique

Introduction.....	6
I.1 Amlodipinebésilate	6
I.1.1 Historique	6
I.1.2 Synthèse	6
I.1.3 Propriétés pharmacocinétiques	7
I.1.3.1 Absorption	7
I.1.3.2 Distribution	7
I.1.3.3 Métabolisme	7
I.1.3.4 Elimination	7
I.1.4 Effets secondaires de la molécule de l’Amlodipine	7
I.1.5 Etude de la stabilité	8
I.2 Aniline	8
I.2 .1 Utilisations	8
I.2 .2 Propriétés physiques	9
I.2 .3 Propriétés chimiques	9
I.2.4 Récipient de stockage	10
I.2.5 Méthodes de détection et de détermination dans l'air	10
I.2.6 Incendie – Explosion	10
I.3 Les capteurs électrochimiques	11
I.3.1 Généralités	11
I.3.2 Description d’un capteur	12
I.3.2.1 Récepteur	12
I.3.2.2 Transducteur	16
I.3.3 Caractéristiques métrologiques des capteurs	19
I.3.3.1 La sensibilité	19
I.3.3.2 La sélectivité	19
I.3.3.3 Limite de détection (LDD)	20
I.3.3.4 Reproductibilité	20
I.3.3.5 Domaine de linéarité	20
Conclusion.....	20
Références.....	21

Chapitre II :Techniques expérimentales de caractérisation

Introduction.....	25
II.1 Spectroscopie d’impédance électrochimique	25
II.2 La voltammétrie cyclique	28
II.2.1 Principe de la technique de voltammetrie	29
II.2.2 Les différentes techniques voltammetriques	29
II.2.2.1 La voltammétrie des systèmes réversibles	29
II.2.2.2 Signaux voltammetriques des systemes reversibles	30
II.2.3 Avantages de la voltammétrie cyclique	31
Conclusion.....	31

Références.....	32
Chapitre III : Méthodologie expérimentale, résultats et discussions	
Introduction.....	34
III.1 Matériel.....	34
III.1.1 Réactifs utilisés.....	34
III.1.2 Appareillage électrochimique.....	35
III.2 Méthodes.....	36
III.2.1 Nettoyage des transducteurs.....	36
III.2.2 Méthode de dépôt et séchage des membranes.....	36
III.3 Résultats et discussions.....	38
III.3.1 Synthèse électrochimique du film de PANI.....	38
III.3.2 Caractérisation par la spectroscopie d'impédance.....	40
III.3.2.1 Optimisation du potentiel.....	41
III.3.2.2 Modélisation et analyse des spectres d'impédance à différents potentiels.....	42
III.3.2.3 Effet de gamme de fréquence.....	44
III.3.2.4 Etude de la stabilité de la réponse du capteur.....	45
III.3.3 Influence de la concentration de l'aniline.....	46
III.3.4 Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	47
III.3.5 Caractérisation du film composite.....	48
III.3.5.1 Caractérisation par voltammetrie cyclique.....	48
III.3.5.2 Caractérisation par impédance électrochimique.....	49
III.3.6 Etude de la stabilité du capteur PT/PANI/B-CD.....	50
III.3.7 Effet de la concentration de l'amlodipine sur la réponse du capteur.....	51
III.3.8 Courbe de calibration.....	54
Conclusion.....	55
Références.....	56
Conclusion générale	58



LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Revue bibliographique

Figure (I.1) : Structure de l'Amlodipine	6
Figure (I.2) : Structure de l'aniline.....	8
Figure (I.3) : Principe de fonctionnement d'un capteur chimique ou biochimique IC : interface chimique, IT : interface de transducteur	11
Figure (I.4) : Illustrations schématiques de la structure du cyclodextrines	13
Figure (I.5) : Densités de présence des molécules d'eau au voisinage des cyclodextrines....	14
Figure (I-6) : Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion ; d'après Szejtli	25
Figure (I.7) : Modes de détection électrochimique	17

CHAPITRE II

Techniques expérimentales de caractérisation

Figure (II.1) : Illustration de la perturbation en tension et de la réponse en courant.....	25
Figure (II.2) : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.....	26
Figure (II.3) : Différents processus électrochimiques se déroulant à l'interface métal/électrolyte.....	27
Figure (II.4) : Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (circuit électrique équivalent) (a); diagrammes de Nyquist(b) et de Bode (c).....	28
Figure (II.5) : Fonction imposée.....	31
Figure (II.6) : Fonction enregistrée.....	31

CHAPITRE III**Méthodologie expérimentale, résultats et discussion**

- Figure (III.1)** : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques45
- Figure (III.2)** : EC-Lab SP30046
- Figure (III.3)**: Voltammogramme indicatif de l'électro-polymérisation du monomère synthétisé avec une vitesse de 100 m/s, Ag/AgCl.48
- Figure (III.4)**: Electrode de travail avant et après l'électro-polymérisation du monomère Synthétisé49
- Figure (III.5)**: Spectres d'impédance à différentes polarisations dans le plan de Nyquist50
- Figure (III.6)**: Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance correspondant à un film de polymère51
- Figure (III.7)** : Diagrammes d'impédance pour la polarisation de 0 V dans un électrolyte de ([PBS] = 0,1 M), (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode51
- Figure (III.8)** : Spectres d'impédance à différentes fréquences dans le plan de Nyquist.....53
- Figure (III.9)** : Différentes spectres de l'impédance pour la structure (Pt/PANI+ β -CD) à une polarisation de 0 V54
- Figure (III.10)**: Voltammogrammes cycliques (premiers cycles) de polyaniline obtenus à différentes concentrations ($c = 0,02, 0,05, 0,10$ et $0,15M$) dans le H_2O / HCl (1M), enregistrés dans un domaine de potentiel entre $- 0,2$ et $1,2$ V/ECS $v = 50$ mV/s55
- Figure (III.11)** : Voltammogrammes cycliques de polyaniline obtenus à différentes concentrations ($c = 0,15M$) dans le H_2O / avec des différentes concentrations de HCl (0,5, 1M), enregistrés dans un domaine de potentiel entre $- 0,2$ et $1,2$ V/ECS $v = 50$ mV/s 56
- Figure (III.12)** : Voltammogrammes cycliques pour l'électrode de platine modifiée sans et avec couche sensible de β -CD enregistrés dans un domaine de potentiel entre $- 0,2$ et $1,2$ V/ECS $v = 50$ mV/s57
- Figure (III.13)** : Spectres d'impédance pour l'électrode de platine nue, modifiée sans et avec couche sensible de β -CD à une polarisation de 0 V 58
- Figure (III.14)** : Différentes spectres de l'impédance pour la structure (Pt/PANI+ β -CD) à une polarisation de 0 V.....60
- Figure (III.15)**: Spectres d'impédance obtenus avant et après injection des différentes concentrations de l'Amlodipne pour une électrode modifiée (Pt/PANI / β -CD) à différentes masses du récepteur (β -CD).....61

Figure (III.16) : Variation de la résistance après injection de différentes concentrations de l'Amlodipine à différentes masses de récepteurs β -CD.63

Liste des abréviations et nomenclatures

CV : Voltammétrie cyclique (VC).

A : Surface (cm²).

PANI : Polyaniline.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

β-CD : β-cyclodextrine.

PBS : Tampon phosphate salin.

Rs: Résistance de l'électrolyte.

C_f : Capacité du film de copolymère.

R_f: Résistance du film de polymère.

CPE : Elément constant de phase.

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

W: Impédance de Warburg.

LE: Leucoéméraldine.

EM: Éméraldine.

BQ : Benzoquinone.

HQ : Hydroquinone.

E_{red} : Potentiel de réduction.

E_{ox} : Potentiel d'oxydation.

E_{pa} : Potentiel de pic anodique (mV).

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique (mV).

R : Coefficient de corrélation.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Revue bibliographique

Tableau (I.1) : Principales caractéristiques physiques.....9

Tableau (I.2) : Principales caractéristiques et dimensions de l' α -, β - et γ -cyclodextrines..14

CHAPITRE II

Techniques expérimentales de caractérisation

Tableau(II.1) : Impédances des composants électriques élémentaires.....27

CHAPITRE III

Méthodologie expérimentale, résultats et discussions

Tableau(III.1) : Paramètres de simulation d'une électrode du Platine modifiée avec couche sensible de β -CD, à différentes polarisations.43

Tableau (III.2) : Paramètres électrochimiques de l'électrode de platine nue, fonctionnalisée sans et avec β -CD.....50

Tableau (III.3): Paramètres de simulation des diagrammes de Nyquist pour la couche constituant le PANI/ β -CD, obtenus à différentes masses du récepteur β -CD.....53

Tableau (III.4) : Valeurs de ΔR_{tc} en fonction de $\log [Amlodipine]$ 54

Introduction générale

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte. Toutefois la modification d'électrode permet de doter la surface conductrice ou semi-conductrice de propriétés électrochimiques ou chimiques particulières, telles que des propriétés complexantes, électrochromes, photochimiques ou électroniques [1,2].

Ces dernières années, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées en vue de former des structures présentant des centres de réactions chimiques ou électrochimiques à l'interface électrochimique. En outre, le polymère peut être déposé mécaniquement ou électrochimiquement à la surface de l'électrode. La méthode qui nous intéresse est précisément la formation du polymère à la surface de l'électrode par électropolymérisation du manomètre en une seule étape.

Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy), et sont les plus étudiés. Les propriétés de la PANI ont été utilisées dans différents secteurs, tels que le domaine de stockage et de transformation d'énergie, la catalyse, les membranes, les capteurs (bio) chimiques.

Le *Web of Science* recense plus de 10 000 papiers au cours de ces 30 dernières années, qui traitent des aspects chimique, physique ou d'ingénierie de la polyaniline. Cet engouement pour la polyaniline est lié au faible coût des matières premières et en particulier de l'aniline monomère, à la facilité de synthèse du polymère, à sa bonne stabilité environnementale, à sa conductivité électrique élevée et à une spécificité de dopage/dédopage par simple échange de protons [3].

Dans le cadre de notre projet de fin d'étude, nous nous intéressons principalement à développer un capteur impédimétrique pour la détection de l'**amlodipine**.

Depuis sa commercialisation en 1932, l'amlodipine est devenue une composante importante dans les régimes antihypertenseurs. C'est un antagoniste calcique de type dihydropridine [4], possédant des propriétés biologiques et physicochimique très particulières. L'inconvénient de cette molécule est sa faible biodisponibilité, liée à sa faible solubilité dans l'eau et dans les liquides biologiques. Ce qui implique une forte augmentation des doses

administrées aux patients pour atteindre l'objectif thérapeutique fixé, et donc un accroissement de possibles effets secondaires liés aux traitements médicaux [6].

L'encapsulation du principe actif dans une molécule hôte constitue l'une des approches les plus récentes et les plus prometteuses de transport des médicaments. De nombreuses molécules minérales (zéolithes, kaolinites, ...) ou organiques (éthers-couronnes, cyclophanes, cyclodextrines, ...) présentent une structure avec une "cavité", leur permettant de donner naissance à des complexes d'inclusion [7]. En particulier, les cyclodextrines considérées comme une nouvelle famille d'excipients pharmaceutiques sont de plus en plus privilégiées en raison de leur biodégradabilité et de leur non toxicité, en plus d'autres propriétés exceptionnelles les caractérisant, et leur grand pouvoir complexant avec une large variété de molécules actives lipophiles [8,9].

Le présent travail a pour but l'élaboration d'un capteur avec une membrane de PANI, à base de β -cyclodextrine, qui est un oligosaccharide constitué de sept unités de glucose, de forme toroïdale, avec une cavité interne hydrophobe et un côté externe hydrophile.

Par conséquent, le mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier fait l'objet d'une présentation théorique de divers points, la définition, les origines, les domaines d'utilisation et même les propriétés physiques et chimiques de l'amlodipine et l'aniline.

L'accent est également mis dans ce chapitre sur les capteurs électrochimiques, les différents modes de transduction et leurs domaines d'utilisation, ainsi une description du récepteur chimique β -cyclodextrine, utilisé dans ce travail est faite.

Le deuxième chapitre fait lumière sur les conditions expérimentales mises en jeu au cours de ce travail, comme il expose les différentes techniques électrochimiques, telles que la spectroscopie d'impédance (SIE) et la voltammétrie cyclique (VC).

Le troisième chapitre englobe les modes opératoires, les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation pour l'étude des électrodes modifiées à base de β -cyclodextrine, aussi que leurs interprétations.

Enfin pour clôturer notre travail, nous avons rapporté une conclusion générale, qui contient et résume les résultats essentiels obtenus dans cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K .MORAKCHI , Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode en platine modifiée par une membrane polymérique destinée à la détection ionique, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba,2010.
- [2] K.REYBIER, Modification d'électrodes par electropolymérisation d'électrolyte à base d'amines ou électrodéposition d'Hétéropolyanions, Thèse, Université de Fance –Comté, 2000.
- [3] N.Harfouche, Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion, Thèse en co-tutelle, Université de Setif et 1(université de Toulon, 2016.
- [4] L.Švorca, K.Cinkováa, J.Sochra, M.Vojsb, P.Michniakb, M.Marton “Sensitive electrochemical determination of amlodipine in pharmaceutical tablets and human urine using a boron-doped diamond electrode “, Journal of Electroanalytical Chemistry 728 (2014) 86–93.
- [5] M. L. Buck, Amlodipine Use in Pediatric Hypertension, Pediatric pharmacotherapy a monthly newsletter for health care professionals from the Children's Medical Center at the University of Virginia, July 2003.
- [6] F. Oulmou, Fonctionnalisation sélective de la β -Cyclodextrine en vue de la complication de l'amlodipine, Mémoire de magister, Université de Bejaia, Filière génie des procédés, option génie des polymères, Novembre2014.
- [7] N. Bellanger, F. Djedaïni-Pilard, P. Berthault, B. Perly. Phases Magazine, Les cyclodextrines : des écrans moléculaires.Juin 1992
- [8] D. Castagne, étude des interactions entre les cyclodextrines et les membranes liposomales ou biologiques, Thèse de Doctorat, Université de Liège, Faculté de Médecine Laboratoire de Technologie Pharmaceutique, 2009-2010.
- [9] F. Teffaha, caractérisation physiquo-chimique et thermodynamique de complexes d'inclusion Cyclodextrine/tetracaine, Thèses de Doctorat, Université d'Oran, faculté des sciences, département de chimie, spécialité : chimie-physique. Avril 2010.

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1 AMLODIPINEBESILATE

I.1.1 HISTORIQUE

L'amlodipine est une substance chimique de propriétés physico-chimique et pharmacologique très particulières. Elle demeure une molécule modèle en recherche biomédicale et pharmacologique. Il existe environ 80 sels de l'amlodipine, dont les plus connus sont : le maléate, le tozélat, le bésylate, etc.

Dans le domaine médical, la sélection d'un sel est une opération longue et difficile. Dans ce sens, la société pharmaceutique **Pfizer** avait utilisé l'amlodipine maléate en fabrication des spécialités pharmaceutiques, mais par la suite, elle a découvert qu'il ne se prêtait pas à une formulation sous une forme posologique adéquate, en raison d'un problème de stabilité assez important, qui pour le résoudre, il a fallu le remplacer par un nouveau sel de l'amlodipine.

Ainsi c'est en 1987 que **Pfizer** a découvert l'amlodipine bésylate, comme une nouvelle molécule bioactive, qui possède des propriétés pharmaceutiques très importantes par rapport à la forme maléate. **Pfizer** a choisi donc le bésylate, parce qu'il contient des propriétés de formulations suivantes :

- 1) Solubilité suffisante pour permettre l'absorption par le corps.
- 2) Plus grande stabilité possible.
- 3) Plus grande traitabilité possible [1].

I.1.2 SYNTHÈSE

La synthèse de l'amlodipine bésilate est réalisée par le procédé de condensation Hantzsch, suivie d'une réduction du groupe azido, selon les réactions suivantes [2] :

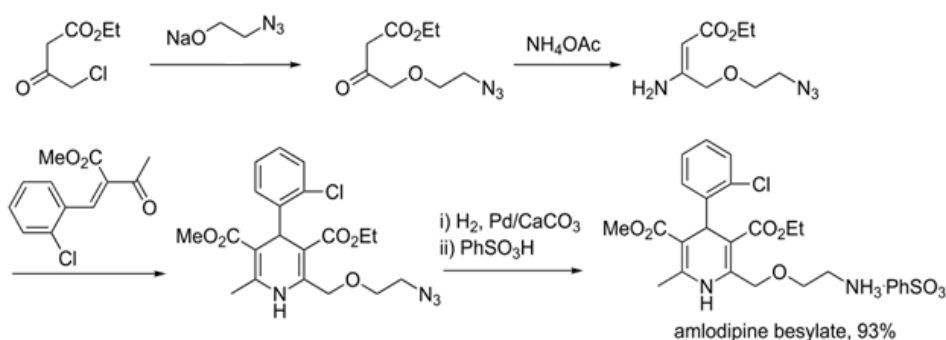


Figure (I.1) : Structure de l'amlodipine

I.1.3 PROPRIETES PHARMACOCINETIQUES

I.1.3.1 ABSORPTION

Après administration orale d'une dose thérapeutique, l'amlodipine bésylate est lentement absorbé dans le plasma, et elle (l'absorption) n'est pas influencée par la prise simultanée d'aliments. Ainsi la biodisponibilité absolue de la molécule inchangée est estimée à 64-80%, et les pics plasmatiques sont atteints au cours des 6 - 12 heures, qui suivent la prise.

I.1.3.2 DISTRIBUTION

Le volume de distribution est d'environ 20 L/kg. Le **pKa** de l'amlodipine bésylate est de 8,6. Les études in vitro montrent que l'amlodipinebésylate se lie jusqu'à 98% aux protéines plasmatiques.

I.1.3.3 METABOLISME

L'amlodipine est transformé en grande partie en métabolites inactifs (environ 90 %) par le foie. Les 10 % de la molécule mère et 60 % des métabolites sont excrétés dans l'urine.

I.1.3.4 ELIMINATION

La demi-vie d'élimination plasmatique est d'environ 35 à 50 heures. Les taux plasmatiques d'équilibre sont atteints après 7-8 jours [3].

I.1.4 EFFETS SECONDAIRES DE LA MOLECULE D'AMLODIPINE

Un effet secondaire est une réponse indésirable à un médicament, lorsqu'il est pris avec des doses normales. Il peut être léger ou grave, temporaire ou permanent.

L'amlodipine bésylate peut provoquer les effets secondaires suivants, dont la plupart d'eux sont légers ou modérés :

- Etourdissements.
- Bouffées de chaleur.
- Maux de tête.
- En vie de dormir ou une somnolence inaccoutumée.
- Fatigue ou faiblesse inaccoutumée.

I.1.5 ETUDE DE LA STABILITE

La stabilité d'un médicament peut être définie comme son aptitude à conserver ses propriétés chimique, physique, microbiologique et bio- pharmaceutique dans des limites spécifiées pendant toute sa durée de validité [4].

Les principes actifs des médicaments génériques étant des molécules connues (mécanisme de dégradation et stabilité du principe actif). Il est donc possible, dans la plupart des cas, de limiter les études de stabilité au produit fini.

La stabilité des préparations pharmaceutiques dépend des paramètres intrinsèques et extrinsèques (température, humidité et lumière).

I.2 ANILINE

L'aniline, connue également sous les noms de: amino-benzène, phénylamine ou benzène amine, est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5NH_2$.

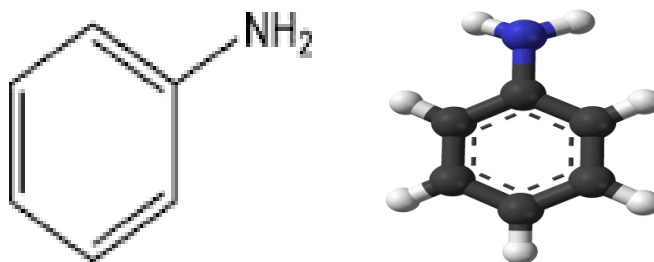


Figure (I.2) : Structure de l'aniline

I.2.1 UTILISATIONS [5, 6]

L'aniline est une matière première utilisée en synthèse organique pour la fabrication de nombreux produits, tels que :

- Isocyanates, intermédiaires de synthèse des polyuréthanes ;
- Accélérateurs de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc ;
- Matières colorantes ;
- Produits phytosanitaires (herbicides, fongicides) et pharmaceutiques.

I.2 .2 PROPRIETES PHYSIQUES [5- 8]

L'aniline est un liquide huileux, incolore quand il est fraîchement distillé, mais ayant une tendance à brunir sous l'action de la lumière et de l'air. Elle possède une odeur âcre caractéristique d'amine, détectable à de très faibles concentrations (de l'ordre de 0,5 ppm). Elle est légèrement soluble dans l'eau (3,5 % à 25 °C) et est miscible avec la plupart des solvants organiques.

Tableau (I.1): Principales caractéristiques physiques

NOM DE LA SUBSTANCE	DÉTAILS		
Aniline	N° CAS	62-53-3	
	Etat Physique	Liquide	
	Masse molaire	93,13g/mol	
	Point de fusion	- 6,2 °C	
	Point d'ébullition	184 °C	
	Densité	1,022	
	Densité gaz / vapeur	3,3	
	Pression de vapeur	0,4 hPa à 20 °C	
	Point d'éclair	70 à 76 °C	
	Viscosité	4,4 mPa.s	
	Température d'auto-inflammation	615 à 630 °C	
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	limite inférieure : 1,2 à 1,3%	
		limite supérieure : 11%	

I.2 .3 PROPRIETES CHIMIQUES [6 - 8]

Dans les conditions normales de température et de pression, l'aniline est un produit stable. Elle est une base faible, qui réagit avec les acides forts en formant des sels d'anilinium, très solubles dans l'eau. Elle réagit également avec les halogénures d'acyle pour former des amides.

L'oxydation de l'aniline peut être réalisée par un grand nombre de composants, tels le peroxyde d'hydrogène, le chlorate de sodium ou de potassium, l'acide chromique, le permanganate de potassium, l'acide hypochloreux, etc, mais avec des oxydants puissants, la réaction peut être violente. Il peut s'enflammer et réagir violemment avec de nombreux composés dans les cas suivants :

- Production d'un composé combustible et explosif avec l'acide perchlorique et le formaldéhyde ;

- Réaction violente avec le trichloronitrométhane ;
- Inflammation spontanée avec l'acide nitrique fumant, les peroxydes de sodium et de potassium.

Ainsi les métaux alcalins et alcalino-terreux réagissent avec le groupement amine pour donner des anilides métalliques avec dégagement d'hydrogène.

La combustion de l'aniline dégage des fumées toxiques (oxyde d'azote et oxyde de carbone).

I.2.4 RECIPIENT DE STOCKAGE [6]

- L'aniline est généralement stockée dans des récipients en acier.
- Le verre est également utilisable pour de petites quantités. Dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante et convenablement ajustée.

I.2.5 METHODES DE DETECTION ET DE DETERMINATION DANS L'AIR

Le prélèvement se fait par passage de l'air au travers un ensemble constitué de deux filtres en microfibre de quartz, imprégnés d'acide sulfurique. La désorption par un mélange d'eau et d'acétonitrile, tamponné à pH 2,5 ; et le dosage par chromatographie en phase liquide à haute performance avec détection UV [9].

Ainsi le prélèvement se fait encore par passage de l'air au travers un échantillonneur, constitué d'un filtre en fibre de verre, traité à l'acide sulfurique et d'un tube rempli de gel de silice. La désorption par l'éthanol, et le dosage par chromatographie en phase gazeuse, en détection par ionisation de flamme [10].

I.2.6 INCENDIE - EXPLOSION [2,3]

L'aniline est un produit modérément inflammable (point d'éclair proche de 75 °C), dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (limites : 1,3 à 20 % en volume).

Les agents d'extinction préconisés en cas d'incendie sont : le dioxyde de carbone, les poudres chimiques, l'eau pulvérisée en grande quantité et les mousses spéciales. Aussi l'eau

peut également être utilisée en plus petites quantités et en pulvérisation, afin de refroidir les fûts exposés à l'incendie.

I.3 LES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES

I.3.1 GENERALITES

Par définition, un capteur chimique est un petit dispositif, qui résulte d'une interaction chimique ou d'un processus entre l'**analyte** et le dispositif du capteur. Il transforme l'information chimique ou biochimique de type quantitatif ou qualitatif à un signal électrique. Le concept de fonctionnement est illustré dans la **figure (I.3)** [11, 12].

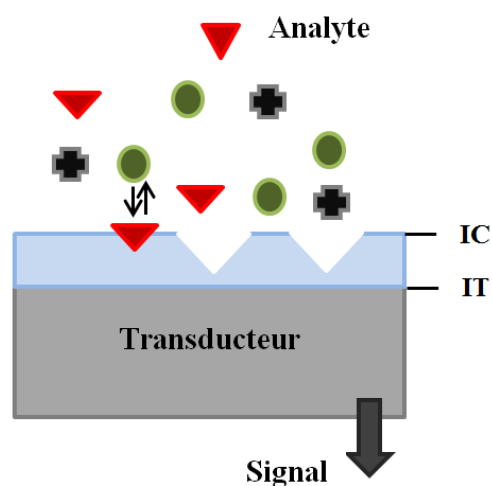


Figure (I.3) : Principe de fonctionnement d'un capteur chimique ou biochimique
IC : interface chimique, IT : interface de transducteur

L'histoire des capteurs électrochimiques a commencée essentiellement avec le développement de l'électrode en verre par **Cremer** en 1906. **Haber** et son étudiant **Klemensiewicz** ont repris l'idée en 1909, et ont mis la base des applications analytiques. Ainsi, ils ont voulu présenter le dispositif sous le nom "Electrode Haber", ce qui a suscité les protestations de **Cremer**. Du coup, il a été pleinement apprécié et reconsidéré pour son invention, en dépit que **Haber** reste dominant dans la littérature. Aujourd'hui, le capteur électrochimique joue un rôle analytique essentiel dans les domaines de la conservation et de la surveillance de l'environnement, de la prévention des catastrophes, de l'analyse industrielle et des maladies [13].

Ces capteurs présentent des avantages potentiels, tels que le faible coût, les faibles besoins en énergie, la quantification facile du signal, la rapidité, la répétabilité élevée, la simplicité, la miniaturisation de l'instrumentation et la portabilité [14].

Ils se composent de deux éléments principaux: un élément récepteur ou de reconnaissance, qui reconnaît **l'analyte** cible, et un élément de transduction de signal (transducteur), qui convertit la réponse chimique en un signal électrique.

Chacun des éléments du capteur et chacune des étapes de la méthode a une influence sur la performance du capteur. Ils peuvent être classés selon la propriété à déterminer comme capteurs électriques et optiques, de masse ou thermiques, et ils sont conçus pour détecter et répondre à un **analyte** à l'état gazeux, liquide ou solide. Par rapport aux capteurs optiques, de masse ou thermiques, les capteurs électrochimiques sont particulièrement attrayants, en raison de leur remarquable détectabilité, simplicité expérimentale et leur faible coût. Ils ont une position de leader parmi les capteurs actuellement disponibles, qui ont atteint la phase commerciale et qui ont trouvé une vaste gamme d'application dans les domaines des analyses cliniques, industrielles, environnementales et agricoles [15].

Nous allons faire à présent le point sur chacun des éléments du capteur, en l'occurrence le récepteur et le transducteur, ainsi qu'une présentation de leur architecture.

I.3.2 DESCRIPTION D'UN CAPTEUR

I.3.2.1 RECEPTEUR

Le récepteur est l'élément de reconnaissance d'un capteur chimique ou biochimique, qui convertit l'information chimique d'un paramètre (par exemple la concentration d'un composé donné, le pH, etc.), en une forme d'énergie, qui peut être mesurée par le transducteur. La fonction du récepteur est représentée dans de nombreux cas par une couche mince sensible, capable d'interagir avec les molécules **d'analyte**, de catalyser une réaction sélective ou de participer à un équilibre chimique avec **l'analyte** [16].

Plusieurs types de récepteurs ont été utilisés comme moyen de reconnaissance moléculaire pour le développement des capteurs électrochimiques, entre autres : la β -cyclodextrine.

Récepteur utilisé : β -Cyclodextrine

Les cyclodextrines sont des entités chimiques d'origine naturelle (oligosaccharides cycliques), provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon par l'amylase de cyclodextrine glycosyl transférase (CGTase) [17]. Ils sont constitués de 6, 7 ou 8 unités de α -

D-glucopyranose (α , β et γ -cyclodextrine respectivement) en conformation chaise, reliées entre elles par des liaisons α -1,4 [18]. La structure des CDs en trois dimensions apparaît sous la forme d'un cône tronqué, allié à l'orientation particulière des diverses fonctions hydroxyles des unités glucopyranose, leur confère un caractère amphiphile caractéristique ; une cavité centrale relativement hydrophobe, tapissée par des atomes de carbone et d'hydrogène (surface de contact avec la molécule invitée) et un extérieur relativement hydrophile (surface de contact avec le solvant) garni par des groupements hydroxyles primaires (portés par les carbones C6 autour de l'entrée étroite du cône) et secondaires (portés par les carbones C2 et C3 autour de l'entrée large du cône) [19,20] , **figure (I.4)**. C'est grâce à cette cavité que les CDs, sont capables de former des complexes d'inclusion avec une large variété de molécules invitées hydrophobes. Une ou deux molécules invitées peuvent être piégées par une, deux ou trois cyclodextrines [21].

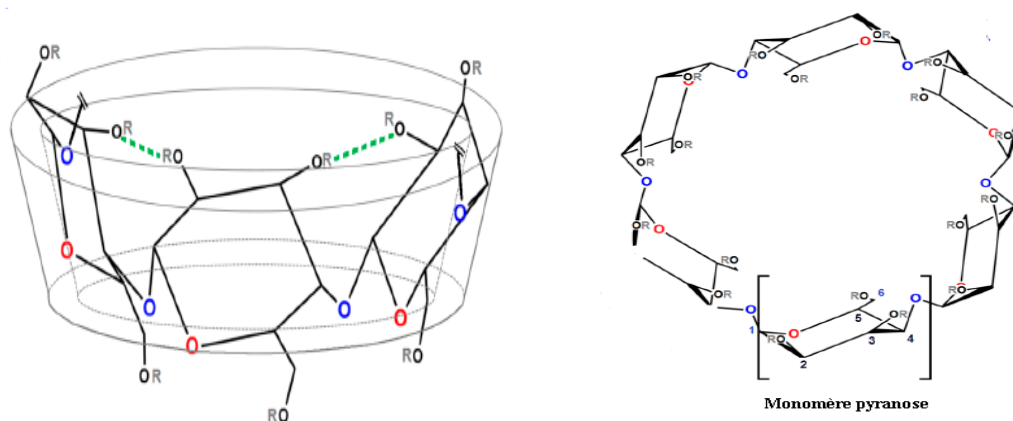


Figure (I.4) : Illustrations schématiques de la structure des cyclodextrines [17]

❖ Structures et propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques essentielles et les dimensions moléculaires des trois cyclodextrines sont données dans le **tableau (I.2)** [22]. La solubilité dans l'eau de la β -cyclodextrine fait figure d'exception, puisqu'elle est extrêmement faible, comparée à celle des autres cyclodextrines. Cette faible valeur peut être expliquée par la formation d'une ceinture continue de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles O₂ et O₃ d'unités de glucose adjacentes, qui rend la molécule de β -cyclodextrine plus rigide que les α ou γ -CD, comme le montre la **figure (I.5)**.

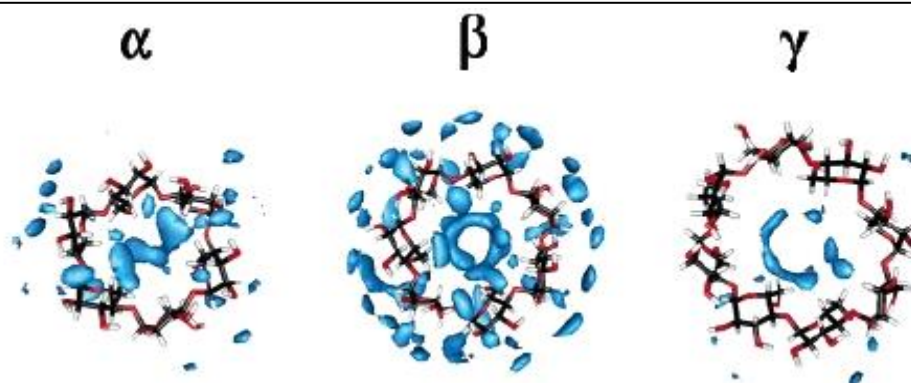


Figure (I.5) : Densités de présence des molécules d'eau au voisinage des cyclodextrines [23]

En effet, la formation de cette ceinture continue n'est pas possible pour les α - et γ -cyclodextrines : l' α -cyclodextrine possède une unité de glucose en conformation tendue, ce qui ne rend possible que l'établissement de 4 liaisons hydrogène sur les six possibles ; la molécule de β -cyclodextrine est, quant à elle, non planaire et possède une structure moins rigide, ce qui lui confère la plus grande solubilité des trois cyclodextrines les plus communes.

Tableau (I.2) : Principales caractéristiques et dimensions de l' α -, β - et γ -cyclodextrines (données extraites des références [17] et [22])

Propriétés	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre de D- glucoses	6	7	8
Formule brute (anhydre)	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀
Masse atomique (anhydre)	972.85	1134.99	1297.14
Longueur de la cavité (Å ⁰)	7.9 ±0.1	7.9 ±0.1	7.9 ±0.1
Diamètre de la cavité (Å ⁰)	4.7-5.3	6.0-6.6	7.5-8.4
Diamètre extérieur (Å ⁰)	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
Volume de la cavité (Å ⁰) ³	174	262	427
pKa ,25 ⁰ C	12.33	12.20	12.08
ΔH^0 (ionisation) (Kcal.mol ⁻¹)	8.36	9.98	11.22
ΔS^0 (ionisation) (cal.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	-28.3	-22.4	-17.6
ΔH^0 (solution) (Kcal.mol ⁻¹)	7.67	8.31	7.73
ΔS^0 (solution) (cal.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	13.8	11.7	14.7
Solubilité(eau,25 ⁰ C) (mol.l ⁻¹)	0.1211	0.0163	0.168
Solubilité (eau,25 ⁰ C) (g/l)	145	18.5	232

Par ailleurs, les cyclodextrines montrent une bonne stabilité en conditions alcalines, mais peuvent être dégradées par hydrolyse acide, ce qui conduit à la formation de glucose, détruisant ainsi la structure de la cyclodextrine. Elles présentent également une très faible

cyto-toxicité, qui peut être pratiquement éliminée par modifications chimiques des cyclodextrines[23].

❖ **Application des cyclodextrines**

Grâce à leur très faible toxicité [24], le champ d'utilisation des cyclodextrines comme molécules hôtes (ou molécules cages) est très large. De nombreuses applications, qui utilisent en général la capacité complexante des CDs, avec un grand nombre de molécules invitées, se sont développées. Ceci est dû à leurs différentes propriétés, et plus particulièrement celles caractérisant les β -Cyclodextrines, qui les rendent très largement employées. Parmi ces domaines d'application : agroalimentaire et alimentaire, environnementale, dépollution des sols, analyse chimique, polymérisation, catalyse et en pharmacologie.

❖ **Propriétés d'inclusion et de complexation**

La bipolarité des cyclodextrines, hydrophile à l'extérieur et hydrophobe à l'intérieur, est l'une des plus importantes caractéristiques de ces molécules. En effet, cette propriété permet aux cyclodextrines de former des complexes d'inclusion à l'état solide ou en solution, avec une grande variété de substances, allant des composés organiques ou inorganiques, neutres ou ioniques, polaires ou apolaires aux gaz nobles [25].

D'une manière générale, les petites molécules possédant un seul noyau aromatique (dérivés du benzène) ou une chaîne aliphatique courte épousent bien la cavité de l' α -CD ; celles composées de deux noyaux (dérivés du naphthalène, du biphenyle...) se complexent à la β -CD et les pyrènes substitués s'incluent dans les cavités de la γ -CD. Des molécules plus volumineuses peuvent également se complexer aux CDs en ne pénétrant que partiellement dans la cavité ou en mobilisant deux molécules de cyclodextrine [26].

❖ **Mécanisme de formation des complexes d'inclusion**

En solution aqueuse, la cavité apolaire de la cyclodextrine est occupée par des molécules d'eau, qui se trouvent dans un état énergétique défavorable, du fait des interactions polaires/apolaires. Ces molécules, qui possèdent une énergie enthalpique plus importante que les autres molécules en solution, sont par conséquent facilement exclues au profit de composés moins polaires que l'eau. La complexation de molécules hydrophobes est énergétiquement favorable ($\Delta H < 0$), puisqu'elle s'accompagne d'une augmentation des interactions solvant-solvant au détriment des interactions solvant-molécule invitée et solvant-molécule hôte. D'autre part, les molécules d'eau expulsées acquièrent un degré de liberté plus

élevé qu'à l'intérieur de la cavité, et de ce fait, un gain d'entropie ($\Delta S > 0$) peut également favoriser la complexation. En effet, trois principaux phénomènes seraient responsables de l'inclusion des molécules invitées dans les cyclodextrines [26,27] :

- (i) des interactions hydrophobes entre l'hôte et l'invité,
- (ii) des interactions de Van der Waals (liaisons faibles de type dipôle/dipôle),
- (iii) des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle des CDs et les groupes polaires de la molécule invitée.

L'importance de la contribution de chacune de ces forces dépend de la nature des molécules incluses et de l'adéquation entre leur taille et celle de la molécule hôte. Les cyclodextrines peuvent également complexer des molécules volumineuses et dans le cas de composés amphiphiles, comportant une partie hydrophile et une partie hydrophobe distincte, la molécule s'oriente de manière à inclure la partie apolaire dans la cavité de la cyclodextrine **Figure (I.6)**. La partie polaire reste alors à l'extérieur de la cavité et assure un contact maximum avec le solvant et les groupes hydroxyles de la cyclodextrine.

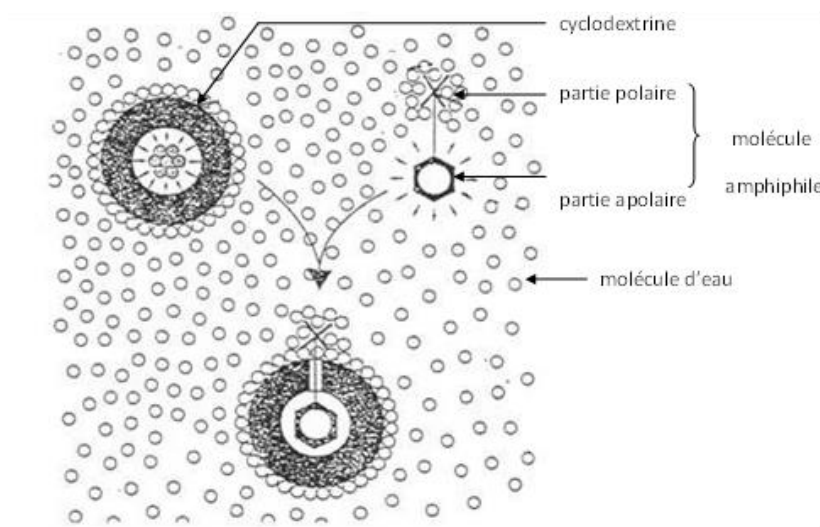


Figure (I-6) : Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion ; d'après Szejtli [24,27]

I.3.2.2 TRANSDUCTEUR

Le transducteur (semi-conducteur, métal, électrode, etc.) sert à transférer le signal de sortie généré par la réaction chimique au signal électrique, qui peut être amplifié et traité par un équipement approprié. En effet ces transducteurs électrochimiques reposent sur la variation

d'un courant, d'une impédance, d'une conductance ou d'un potentiel, suite à la reconnaissance moléculaire.

Les capteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue, et peuvent être déclinés sous quatre modes de transduction [28-30], comme il est montré dans la **figure (I.7)**.

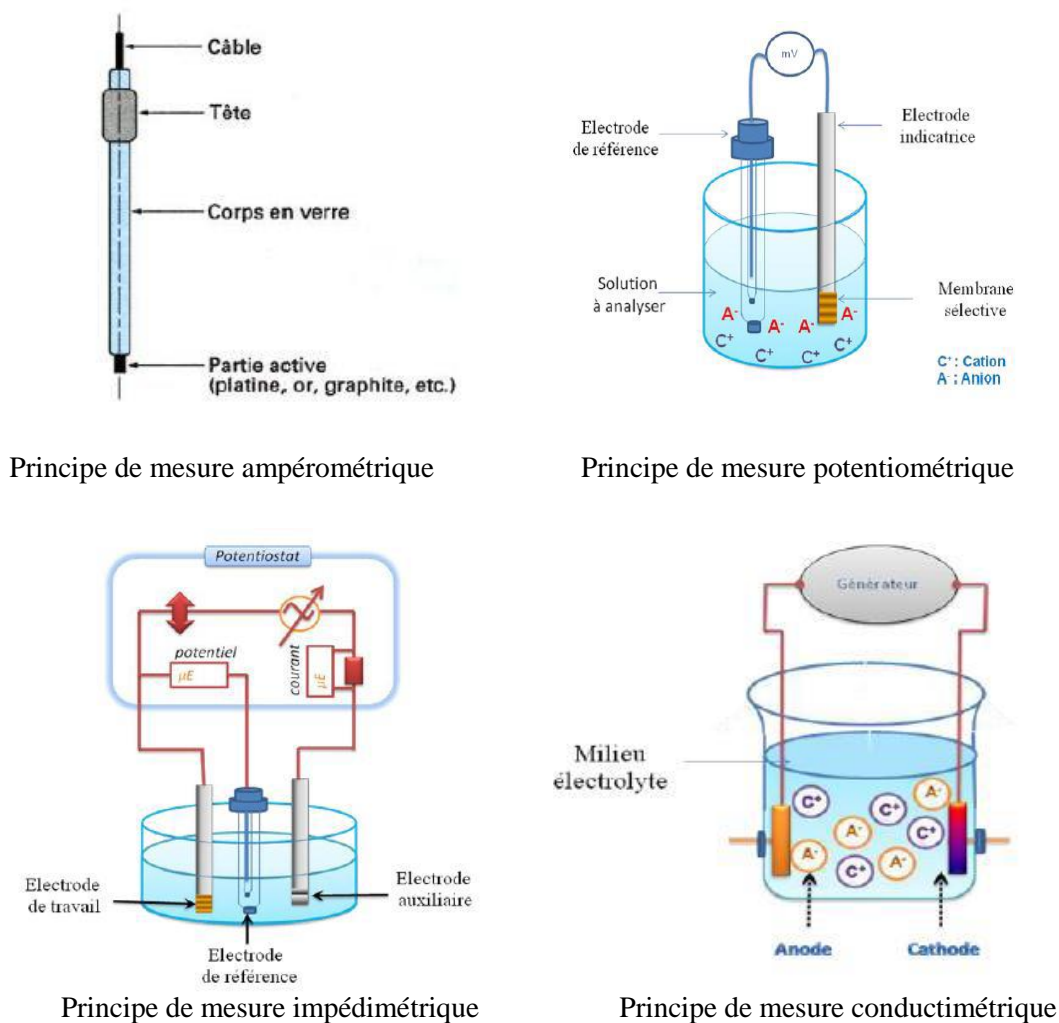


Figure (I.7): Modes de détection électrochimique [31]

- **Ampérométrie**

L'ampérométrie mesure en continu le courant traversant une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Cette intensité est proportionnelle à la concentration d'espèces électroactives, qui seront oxydées ou réduites au niveau de l'électrode indicatrice. Le sens

d'écoulement des électrons de la réaction **redox** dépend des propriétés de **l'analyte** et peut être contrôlé par le potentiel électrique appliqué à l'électrode de travail [32,33].

- **Potentiométrie**

La potentiométrie mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence dans une cellule électrochimique, quand aucun courant significatif ne circule entre eux. Cette différence de potentiel est proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce déterminant le potentiel, et elle est donnée par l'équation de **Nernst** [34]:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_i \dots\dots\dots(\text{Eq.I.1})$$

Où : E^0 est le potentiel normal de l'électrode, R : est la constante des gaz parfaits, $T = 298$ K, la température absolue, n : est la charge de l'espèce déterminant le potentiel, F : est la constante de Faraday (96487 Coulomb.mol⁻¹), a_i : est l'activité de l'espèce déterminant le potentiel.

- **Impédimétrie**

La mesure de la résistance d'une solution permet de déduire la concentration de charge entre deux électrodes [35]. Le capteur impédimétrique repose sur la mesure, soit de l'impédance soit de la résistance ou la capacitance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance (EIS), qui permet de visualiser efficacement la structure réelle de la double couche électrique d'une électrode modifiée. Ainsi, l'expression de l'impédance est la suivante :

$$Z^2 = R^2 + \frac{1}{(2fC)^2} \dots\dots\dots(\text{Eq.I.2})$$

Où : Z est l'impédance, R la résistance et C la capacité.

Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à trois électrodes, une électrode indicatrice sur laquelle se déposent l'élément sensible (récepteur), une électrode de référence et une électrode auxiliaire [36,37].

- **Conductimétrie**

La conductance électrique (G) d'un corps, qui est l'inverse de sa résistance, est proportionnelle à la surface (S) de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur (l) [38,39]:

$$G = \gamma \frac{S}{l} \quad \dots\dots\dots(\text{Eq.I.3})$$

Avec, (G) conductance, (γ) conductance spécifique ou conductivité, caractéristique du corps, exprimée en siemens par centimètre. Le rapport (S/l) représente une caractéristique géométrique de la cellule appelé k.

Lorsqu'on connaît la constante de conductivité de la cellule k, on peut déterminer la conductivité (γ) d'un électrolyte quelconque, en mesurant la conductance (G) de la cellule immergée dans cet électrolyte [40]:

$$\gamma = G/k \quad \dots\dots\dots(\text{Eq.I.4})$$

I.3.3 CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DES CAPTEURS

Afin de caractériser les performances du capteur, un ensemble de paramètres est utilisé [41-45]. Les paramètres les plus importants et leurs définitions sont listés ci-dessous :

I.3.3.1 LA SENSIBILITE

Une sensibilité élevée implique la détection de la plus infime quantité de **l'analyte**. Elle est directement liée à la variation des caractéristiques du capteur, suite à l'interaction de la molécule cible avec le récepteur. La définition générale de la sensibilité (S) est donc le rapport entre le changement du signal mesuré X et la concentration de **l'analyte**(Y) :

$$S = \frac{\partial X}{\partial Y} \quad \dots\dots\dots(\text{Eq.I.5})$$

I.3.3.2 LA SELECTIVITE

La sélectivité est la capacité du système de détection à mesurer un mesurande cible en présence d'autres interférences. Elle est défini généralement comme le rapport de la

sensibilité d'un **analyte** sur la sensibilité d'un autre élément interférent pour des concentrations données.

I.3.3.3 LIMITE DE DETECTION (LDD)

La limite de détection est définie comme la plus petite variation de concentration mesurable. Lorsque la sensibilité (S) est connue, elle peut se calculer à partir des variations aléatoires du signal de mesure. Une définition employée usuellement est donnée par l'équation (I.6) :

$$LDD = \frac{3\sigma}{S} \dots\dots\dots(\text{Eq.I.6})$$

Où (σ) est l'écart type des variations du signal de détection.

I.3.3.4 REPRODUCTIBILITE

C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines, quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.

I.3.3.5 DOMAINE DE LINEARITE

La détermination du domaine de linéarité offre la possibilité de doser l'**analyte** en question, se trouvant dans un échantillon inconnu. Le domaine de linéarité est obtenu après le tracé d'une courbe d'étalonnage. En général, le domaine de linéarité est compris entre la valeur de la limite de détection et la valeur, où la sonde est saturée.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a présenté les différents composants pouvant constituer un capteur électrochimique, aussi que ses paramètres et ses caractéristiques.

Le récepteur β -cyclodextrine a été choisi dans notre travail, pour sa capacité d'identifier les polluants.

Ainsi les chapitres qui suivent seront consacrés à la caractérisation et l'élaboration de ce capteur, afin de détecter l'amlodipine.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A-75-06, CAF 214, Pfizer Canada Inc. et Pfizer Limited (appellantes), 2006.
- [2] A.Gennady, J. Novakovic, et J. Lewis, Amlodipine Besylate, thèse, Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology, Volume 37, Canada, 2012.
- [3] H.KAOUNI, Étude comparative de la validation d'une méthode de dosage d'amlodipinebésilate dans une spécialité pharmaceutique par HPLC/UV, thèse, université Mohammed v facultés de médecine et de pharmacie, rabat, 2010.
- [4] www.chmp.org/piot.pdf: Médicament Essentiel Multi source : Étude de Stabilité en conditions réelles et, conditions accélérées.
- [5] Aniline. European Union Risk Assessment Report. Vol. 50. European Chemical Bureau; 2004 (<http://ecb.jrc.it>).
- [6] Aniline. In : HSDB. NLM, 2005 (<http://toxnet.nlm.nih.gov>).
- [7] Aniline. International Program on Chemical Safety. Fiche IPCS, ICSC n° 0011 ; 2001 (<http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>).
- [8] Aniline. Fiche de données de sécurité, avril 2006. MerckSchuchardt.
- [9] Amines aromatiques par chromatographie en phase liquide. Fiche 083. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2010 (www.inrs.fr/metropol).
- [10] Aniline, o-toluidine and nitrobenzene. Method 2017. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. NIOSH, 1998 (www.cdc.gov/niosh/nmam).
- [11] R. J. Stetter, W. R. Penrose, S. Yao, "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS", The Electrochemical Society, 150 (2003) 11 – 16.
- [12] C. Zhao, H. Jin, R. Gui, Z. Wang, "Facile fabrication of dual-ratiometric electrochemical sensors based on a bare electrode for dual-signal sensing of analytes in electrolyte solution", Sensors and Actuators B, 242 (2017) 71–78.
- [13] A. C. Power, A. Morrin, "Electroanalytical Sensor Technology", Electrochemistry, Dr. Mohammed Khalid (Ed), InTech (Pub), (2013), 208 pages.
- [14] Y. Ma, X. L. Shen, Q. Zeng, H. S. Wang, L. S. Wang, "A multi-walled carbon nanotubes based molecularly imprinted polymers electrochemical sensor for the sensitive determination of HIV-p24", Talanta, 164 (2017) 121 – 127.
- [15] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, and M. V. B. Zanoni, "Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry", The Brazilian Chemical Society, 14 (2003) 159 – 173.
- [16] S. Coyle, V. F. Curto, F. Benito-Lopez, L. Florea, D. Diamond, "Wearable bio and chemical sensors", Wearable Sensors, E. Sazonov and M. Neuman (Ed), Elsevier (Pub), 2014, 656 pages.

- [17] M. P. d. Cagno, "The potential of cyclodextrins as novel active pharmaceutical ingredients", *Molecules*, 22 (2017) 1 – 14.
- [18] C. D. Donato, M. Lavorgna, R. Fattorusso, C. Isernia, M. Isidori, G. Malgieri, "Alpha- and Beta-Cyclodextrin inclusion complexes with 5-fluorouracil: characterization and cytotoxic activity evaluation", *Molecules*, 21 (2016) 1 – 14.
- [19] W. Chen, C. E. Chang, M. K. Gilson, "Calculation of cyclodextrin binding affinities: energy, entropy, and implications for drug design", *Biophysical*, 87 (2004) 3035 – 3049.
- [20] M. Vinodh, F. H. Alipour, A. A. Mohamod, T. F. Al-Azemi, "Molecular assemblies of porphyrins and macrocyclic receptors: recent developments in their synthesis and applications", *Molecules*, 17 (2012) 11763 – 11799.
- [21] E. M. M. Del Valle, "Cyclodextrins and their uses", *Process Biochemistry*, 39 (2004) 1033 – 1046.
- [22] D. Locke, I. V. Koreen, J. Y. Liu, A. L. Harris, "Reversible pore block of connexin channels by cyclodextrins", *Biological Chemistry*, 279 (2004) , 22883 – 22892.
- [23] G. Fleury, "Des polyrotaxanes de haute masse moléculaire au réseau topologique : les gels à points de réticulation glissants", thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 2005.
- [24] B. Voncina, V. Vivod, "Cyclodextrins in Textile Finishing", *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, Dr. Melih Gunay (Ed), InTech (Pub), (2013), 268 pages.
- [25] SZEJTLI, J. *Cyclodextrins and their inclusion complexes*; Akadémiai Kiado: Budapest 1982.
- [26] SZEJTLI, J. Dans *Cyclodextrin technology*; Kluwer Acad.: Dordrecht, 1988; Chap 2, p79.
- [27] BENDER, M. L.; KOMIYAMA, M. Dans *Cyclodextrin chemistry*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1978; Chap 3, p 10.
- [28] G. Evtugyn, "Biosensors: Essentials", B. Carpenter and al (Ed), Springer (Pub), (2014), 274 pages.
- [29] P. B. Lippa, L. J. Sokoll, D. W. Chan, "Immunosensors - principles and applications to clinical chemistry", *Clinica Chimica Acta*, 314 (2001) 1 – 26.
- [30] D. R. Thevenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended denitions and classication", *Biosensors and Bioelectronics*, 16 (2001) 121 – 131.
- [31] I. Hafaid, "Etude physicochimique de capteurs base de nanomatériaux pour des applications biomédicales", Thèse de doctorat, Université INSA de Lyon, 2009.

- [32] D. Grieshaber, R. Mackenzie, J. Voros, E. Reimhult, "Electrochemical biosensors - sensor principles and architectures", *Sensors*, 8 (2008) 1400 – 1458.
- [33] Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, G. Li, "Electrochemical Sensors for Clinic Analysis", *Sensors*, 8 (2008) 2043 – 2081.
- [34] C. Brett, "Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples", *Pure and applied chemistry*, 73 (2001), 1969 – 1977.
- [35] P. Temple-Boyer, J. Launay, G. Sarrahayrouse, A. Martinez, "Amplifying structure for the development of field-effect capacitive sensors", *Sensors and Actuators B*, 86 (2002) 111 – 121.
- [36] R. J. Siqueira, H. M. Abouzar, A. Poghossian, V. Zucolotto, N. O. Oliveira, M. J. Schöning, "Penicillin biosensor based on a capacitive field-effect structure functionalized with a dendrimer/carbon nanotube multilayer", *Biosensors and bioelectronics*, 25 (2009) 497 – 501.
- [37] C. M. A. Brett, A. M. Oliveira-Brett, "Electrochemical sensing in solution—origins, applications and future perspectives", *Solid State Electrochemistry*, 15 (2011) 1487 – 1494.
- [38] N. Sakly, M. Souiri, F. F. Romdhane, H. B. Ouada, N. Jaffrezic-Renault, "Platinum electrode functionalized with calix[4]arene thin films for impedimetric detection of sodium ions", *Materials Science and Engineering C*, 21 (2002) 47 – 53.
- [39] J. G. Guan, Y. Q. Miao, J. Q. Zhang, "Impedimetric Biosensors", *Bioscience and Bioengineering*, 97 (2004) 219 – 226.
- [40] M. M. Rahman, A. J. Ahammad, J. H. Jin, S. J. Ahn, and J. J. Lee, "A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides", *Sensors*, 10 (2010) 4855 – 4886.
- [41] M. Pohanka, P. Skládal, "Electrochemical biosensors – principles and applications", *Applied Biomedicine*, 6 (2008) 57 – 64.
- [42] A. S. Jdanova, S. Poyard, A. P. Soldatkin, N. Jaffrezic-Renault and C. Martelet, "Conductometric urea sensor. Use of additional membranes for the improvement of its analytical characteristics", *Analytica chimica Acta*, 321(1996) 35 – 40.
- [43] V. E. Bochenkov, G. B. Sergeev, "Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures", *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, 3 (2010) 31 – 52.
- [44] D. R. Thevenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification", *Pure and Applied Chemistry*, 71 (1999) 2333 - 2348.
- [45] K. Zadeh, "Sensors Characteristics", *Sensors an Introductory Course*, Springer, 2013, 196 pages.

Chapitre II

Techniques expérimentales de caractérisation

INTRODUCTION

Nous présentons et décrivons ici les différentes techniques électrochimiques utilisées dans la partie expérimentale, en l'occurrence : la spectroscopie d'impédance et la voltammétrie cyclique.

II.1 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de mesure transitoire permettant d'étudier en détails les phénomènes réactionnels. Cette méthode peut donner des informations sur les changements d'impédance à la surface de l'électrode pendant le processus de modification, en fournissant des données sur la résistance de transfert de charge ainsi que sur la diffusion [1].

Cette méthode consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation sinusoïdale à faible amplitude du potentiel imposé (**figure II.1**) et (**figure II.2**)..

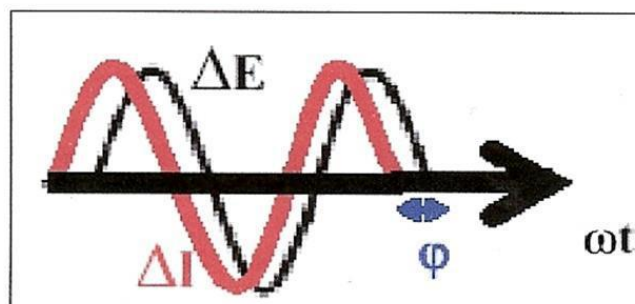


Figure (II.1) : Illustration de la perturbation en tension et de la réponse en courant

Le potentiel appliqué s'écrit alors :

$$\Delta E(\omega) = |\Delta E| \sin(\omega t) \dots\dots\dots \text{Eq (II.1)}$$

Avec $|\Delta E|$: l'amplitude de la perturbation imposée.

Le courant sinusoïdal résultant : $\Delta I(\omega) = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \dots\dots\dots \text{Eq (II.2)}$

Avec une pulsation $(\omega) = 2\pi f$; où f est la fréquence et φ est l'angle de déphasage.

L'impédance électrochimique correspondante est le rapport :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) \dots\dots\dots \text{Eq(I.3) [2]}$$

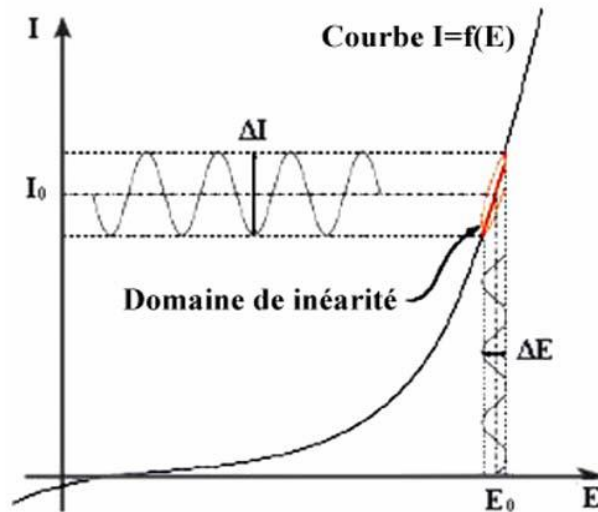


Figure (II.2) : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [3].

L'impédance est un nombre complexe, qui peut être écrit sous cette forme :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) \dots\dots\dots \text{Eq (II.4)}$$

Avec Z_r : la partie réelle ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Z_i : la partie imaginaire ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Cette équation est caractérisée par son module $|Z|$ et sa phase (φ).

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_i^2)^{1/2} \dots\dots\dots \text{Eq (II.5)}$$

$$\varphi = \tan^{-1} Z_i/Z_r \dots\dots\dots \text{Eq (II.6)}$$

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet d'accéder à la valeur de la résistance de polarisation, qui, dans ce cas, est définie comme : $R_p = \lim Z_r(\omega)$.

Elle permet également de distinguer les différents phénomènes ayant lieu dans une cellule électrochimique (**figure II.3**). Généralement, les phénomènes rapides tels que, les transferts de charge se produisent à hautes et intermédiaires fréquences, tandis que les phénomènes lents tels que, les transferts de masse et la diffusion se déroulent à basses fréquences.

Dans notre étude, toutes les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale de 10 mV. Les mesures sont effectuées dans la gamme de fréquence entre 100 Hz et 100 kHz, avec 10 points, par décade. Il existe deux modes de représentation des données d'impédance, Nyquist et Bode.

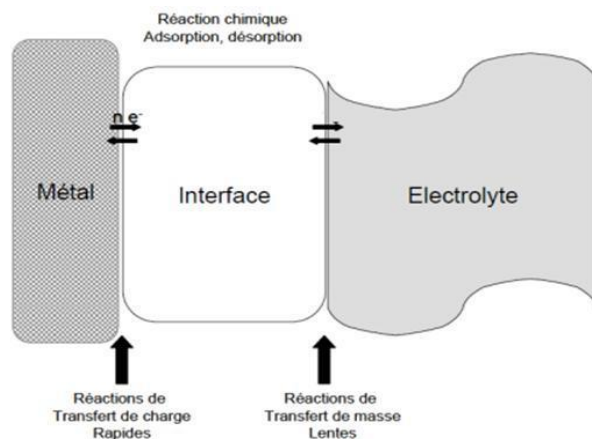


Figure (II.3) : Différents processus électrochimiques se déroulant à l'interface métal/électrolyte.

Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant la partie imaginaire en fonction de celle réelle. Celui de Bode est obtenu en traçant les variations de logarithme décimal du module de l'impédance de $|Z|$ ou le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence.

Dans certains cas, l'interface électrochimique est représentée par un arc de cercle dans le mode de Nyquist, qui est modélisée par un circuit électrique équivalent, qui s'appelle circuit de Randles (**figure II.4**) [4]. En effet, les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique, qui sert de modèle au système. La plupart des éléments électriques utilisés dans les circuits équivalents sont présentés dans le **tableau II.1**.

Tableau (II.1) : Impédances des composants électriques élémentaires.

Composant électronique	Impédance	Unité
Résistance (R)	R	($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
Capacité (C)	$1/j\omega C$	($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Elément à phase constante (CPE) (Q)	$1/Q (j\omega)^{-n}$	($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)
Inductance (L)	$jL\omega$	($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)

La résistance (R_s) du circuit de Randles représente la résistance de l'électrolyte (solution) et elle est fortement dépendante de la conductivité du milieu étudié. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini, la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de transfert qui se déroule à l'interface provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité C_f). Quand l'angle de déphasage (φ) égale -90° , ceci indique que le spectre d'impédance représente un demi-cercle parfait requis pour un condensateur idéal (purent condensateur). Le tracé de graphe de l'impédance d'une réaction redox permet la mesure de la résistance de transfert de la réaction.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents, mais restent complémentaires. La représentation de Bode est préférée pour avoir plus d'informations sur le processus à haute fréquence, qui est masquée par la représentation de Nyquist. Bien au contraire, il y a certains phénomènes, qui identifient l'interface électrochimique par la représentation de Nyquist.

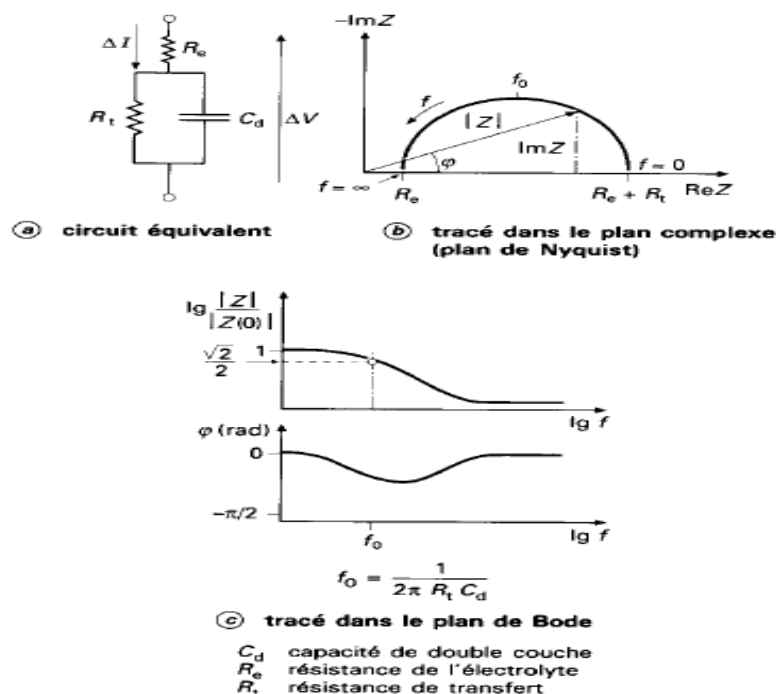


Figure (II.4) : Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (circuit électrique équivalent) (a); diagrammes de Nyquist(b) et de Bode (c).

II.2 LA VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

La voltammétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle

permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

II.2.1 PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DE VOLTAMMETRIE [5]

En voltammétrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps, et le courant i est mesuré en fonction du potentiel E . Les courbes $i=f(E)$ obtenues sont appelées voltammogrammes.

La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes (voir ci-dessous). Le courant i dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique i_f et le courant capacitif i_c .

II.2.2 LES DIFFERENTES TECHNIQUES VOLTAMMETRIQUES

Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E=f(t)$ est imposé et le signal $i=f(E)$ mesuré, qui ont été développées dans le but d'obtenir un rapport i_f / i_c maximal afin d'augmenter la sensibilité. Les techniques voltamétriques les plus fréquemment utilisées actuellement sont :

-La voltammétrie cyclique (CV : cyclic voltammetry), qui est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $i=f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

- Les techniques à tension pulsée, telles que la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV : differential pulse voltammetry) et la voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry), permettent d'augmenter le rapport i_f / i_c et ainsi la sensibilité, en prenant avantage des réponses temporelles différentes du i_f et i_c . En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique.

II.2.2.1 LA VOLTAMMETRIE DES SYSTEMES REVERSIBLES

Pour les systèmes simples, par exemple une solution contenant un composé Ox, qui est réduit en Red, deux lois fondamentales permettent de comprendre et de quantifier les relations $i = f(E)$, observées durant une expérience voltamétrique ; il s'agit de : la thermodynamique des réactions de transfert de charge et de la théorie de diffusion des espèces en réponse à un gradient de concentration.

Fréquemment d'autres processus doivent être pris en considération, en particulier : la cinétique des réactions chimiques, qui précèdent ou suivent le transfert de charge.

II.2.2.2. SIGNAUX VOLTAMMETRIQUES DES SYSTEMES REVERSIBLES

La vitesse nette de la réaction de transfert d'électrons est fonction : des valeurs relatives des constantes de vitesses de réaction et de transfert de charge, qui sont elles-mêmes fonction de E des concentrations des formes oxydées et réduites de l'interface électrode/solution de la surface de l'électrode.

Pour les réactions d'électrodes réversibles et à l'équilibre, l'équation de Nernst est applicable:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{x=0}}{[Red]_{x=0}} \dots\dots\dots \text{Eq (II.7)}$$

E_0 = potentiel standard du couple Ox-Red

$X= 0$, indique que les concentrations sont les concentrations adjacentes à la surface de l'électrode de travail.

Lorsqu'un potentiel suffisamment négatif est appliqué dans la solution contenant l'espèce Ox, la réduction a lieu et le réactif oxydé est consommé. Pour chaque valeur de E imposée, un courant i est alors observé. Ce courant correspond au flux de Ox consommé à la surface de l'électrode qui, pour une électrode plane, est donné par :

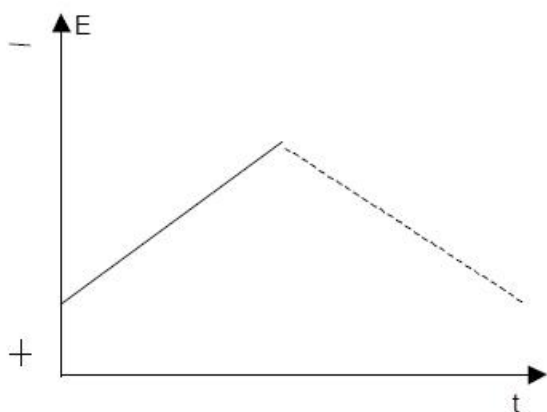
$$i = -nFS D_{Ox} \left(\frac{d[Ox]}{dx} \right)_{x=0} \dots\dots\dots \text{Eq (II.8)}$$

Ou encore :

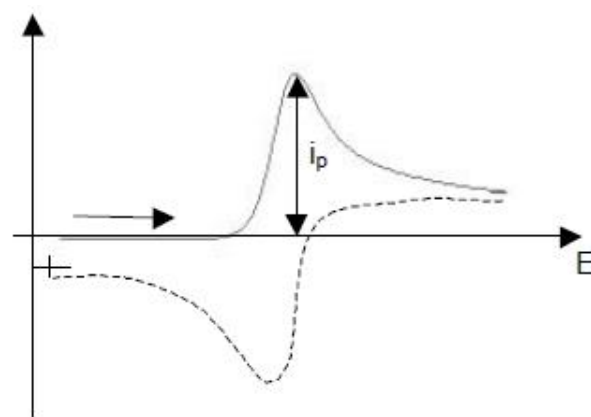
$$i = -nFS D_{Ox} \left(\frac{C_{Ox}^s - C_{Ox}^e}{\delta_{Ox}} \right) \dots\dots\dots \text{Eq (II.9)}$$

Où : n = le nombre d'électrons échangés ; F = constante de Faraday = 96500 C.mol⁻¹ ; S = surface de l'électrode en cm² ; D_{Ox} = coefficient de diffusion de l'espèce oxydée en cm².s⁻¹ ; C_{Ox} = concentration de Ox dans la solution (s) et à la surface de l'électrode (e) en mol/cm³ ; $\delta_{Ox} = \sqrt{\pi D_{Ox} t}$ = l'épaisseur de la couche de diffusion de l'espèce oxydée en cm.

En considérant l'équation du courant ci-dessus, on constate que lorsque E devient plus négatif, le courant augmente jusqu'à une valeur limite correspondant à $C_{Ox}^e = 0$, puis diminue sous l'influence de l'augmentation de δ_{Ox} en fonction du temps, donnant lieu à un signal ayant la forme d'un pic.



(Figure II.5): Fonction imposée



(Figure II.6): Fonction enregistrée

Le courant limite, ou courant de pic i_p , est donc directement proportionnel à la concentration de l'espèce oxydée dans la solution. Pour une électrode plane, le courant i_p est donné par l'équation ;

$$i_p = - \frac{nFSD_{ox}C_{ox}}{\delta_{ox}} \dots\dots\dots \text{Eq (II.9)}$$

Notons également que i_p est fonction de $t^{1/2}$ ($\delta_{ox} = \sqrt{\pi D_{ox} t}$) et donc augmente lorsque la vitesse de balayage augmente.

II.2.3 AVANTAGES DE LA VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

Parmi les principaux avantages de la méthode on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes solides.
- L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faibles concentrations.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes techniques électrochimiques, que nous allons utiliser pour la détection de l'amlodipine dans la solution aqueuse. Ainsi nous avons expliqué avec détail leurs principes de fonctionnement, ce qui va nous permettre leur utilisation facile.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. M. Barsan, M. E. Ghica, C. M. Brett, "Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes", *Analytica Chimica Acta*, 881 (2015) 1 – 23.
- [2] C. Fernandez-Sanchez, C. J. McNeil, K. Rawson, *Trends. Anal. Chem.*, 24 (1) (2005) 37-48.
- [3] S. Franger, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, thèse de doctorat, Université Paris 6 (2001).
- [4] F. Mansfeld, An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, University of Southern California, Technical Report No. 26, Issue: AB - May (1999).
- [5] H. Hubert . Girault, *Electrochimie : physique et analytique*, Presses polytechnique et Universitaires romandes.

Chapitre III

Méthodologie expérimentale,
résultats et discussions

La combinaison des propriétés spécifiques à la reconnaissance moléculaire avec l'extrême sensibilité des transducteurs optique, biochimique et électrochimique a conduit à l'émergence d'une nouvelle génération d'outils analytiques, que sont les capteurs.

Dans la gamme des capteurs chimiques, notre choix s'est porté sur ceux électrochimiques et plus précisément les capteurs impédimétriques.

L'un des objectifs de ce travail est d'étendre l'utilisation des électrodes modifiées par électropolymérisation de l'aniline à surface d'électrode en platine.

Cette matrice de polymère implique l'incorporation d'un ionophore (β -cyclodextrine) afin de détecter l'Amlodipine.

III.1 MATERIEL

III.1.1 REACTIFS UTILISES

- La **β -cyclodextrine** (pureté $\geq 97\%$; formule moléculaire : $C_{42}H_{70}O_{35}$; poids moléculaire : 1134,98 g/mol) provient de chez Sigma-Aldrich.
- L'acétone (99%) est achetée chez Scharlau. L'acide sulfurique (95-97%) et le peroxyde d'hydrogène (30% dans l'eau) ont été commercialisés par Aldrich et utilisés pour prétraitement de l'électrode.
- L'**amlodipine** (formule moléculaire : $C_{20}H_{25}ClN_2O_5$; poids moléculaire : 408,879 g/mol) provient de MM LABORATOIRES. La préparation des solutions aqueuses de l'**amlodipine** à différentes concentrations est réalisée par dissolution du soluté dans de l'eau distillée.
- L'**aniline** (formule moléculaire : $C_6H_5NH_2$; poids moléculaire : 93,13 g/mol) provient de chez Sigma-Aldrich.
- L'acide chlorhydrique (formule moléculaire : HCl ; poids moléculaire : 36,46 g/mol)
- La solution tampon utilisée est le tampon phosphate salin (PBS) à (5 mM; pH= 7,4) contenant 137 mM de NaCl, 2,70 mM de KCl, 10 mM de Na_2HPO_4 et 1,76 mM de KH_2PO_4 . Les réactifs utilisés pour la préparation des tampons phosphates sont de qualité analytique et sont commercialisés par Sigma Aldrich.

III.1.2 APPAREILLAGE ELECTROCHIMIQUE

Toutes les expériences de cette étude s'appuient sur le montage expérimental de la **figure (III.1)**.

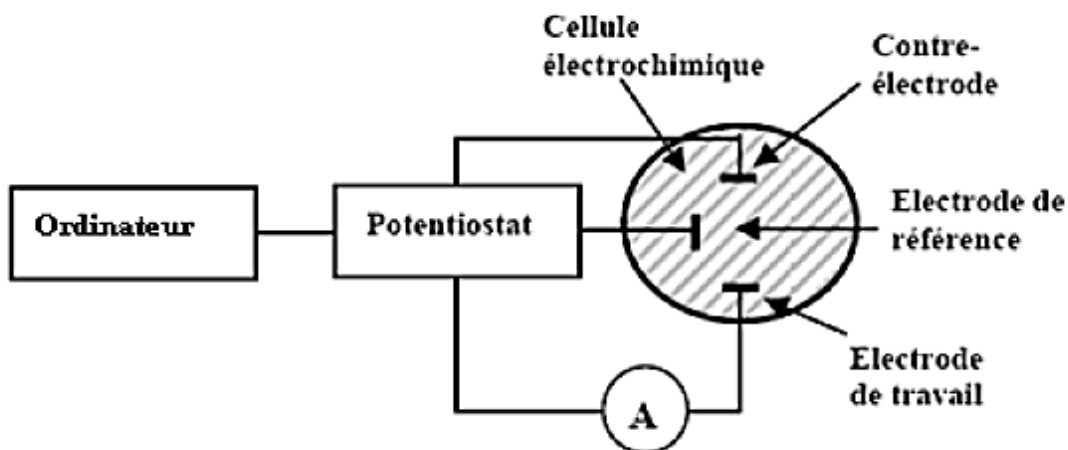


Figure (III.1) : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

Il est composé d'un potentiostat, d'un ordinateur pour le pilotage des appareils, acquisition et traitement des données et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes [1-3] :

- Une électrode de travail, sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer. Dans cette étude, on a utilisé un seul type de transducteur, qui est une électrode en platine (Plaque, $A = 0,5 \text{ cm}^2$),
- Une électrode de référence à **Ag/AgCl** saturée, avec un potentiel de 0,22 V.
- Une électrode auxiliaire en platine ($\phi = 1 \text{ mm}$).

Il est à noter que la mesure de l'impédance et la voltammétrie cyclique (CV) ont été réalisées avec un potentiostat / galvanostat (Biologique Instrument) SP 300, V 10,33. Le logiciel EC-Lab a été utilisé pour l'acquisition des données et le contrôle des essais expérimentaux.



Figure (III.2) : EC-Lab SP300

Note : Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante et dans une cage Faradique.

III.2 METHODES

III.2.1 NETTOYAGE DES TRANSDUCTEURS

- **Nettoyage de l'électrode en platine :** pour effectuer le nettoyage de la surface des électrodes, nous avons utilisé au début le protocole issu des travaux précédents. Ceci consiste à un nettoyage à l'acétone pendant 10 minutes (pour éliminer les résidus), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un nettoyage avec la solution de **piranha** (1/3 H₂O₂, 2/3 H₂SO₄) pendant 1- 2 minutes, suivi à nouveau d'un rinçage à l'eau distillée et séchage à l'air libre [4-6].

III.2.2. METHODE DE DEPOT ET SECHAGE DES MEMBRANES

- **Polymérisation par voie électrochimique**

Parmi les méthodes de synthèse des polymères, la voie électrochimique est de loin la meilleure. En effet la facilité de sa mise en œuvre, la rapidité de la réaction et la possibilité de contrôler parfaitement l'épaisseur du film de polymère favorisent cette réaction.

Dans la pratique, on peut obtenir plus d'informations sur un substrat étudié à partir d'une seule expérience, en appliquant un balayage de potentiel variant avec le temps et en enregistrant directement la courbe $I=f(E)$ correspondante. Si le mode de balayage correspond à une variation linéaire du potentiel avec le temps et l'enregistrement du courant est en fonction du potentiel, alors c'est la voltammétrie à balayage linéaire.

La voltammétrie cyclique (**CV**) est une mesure électrochimique, basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Pour obtenir un diagramme en voltammétrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, que l'on mesure (le cycle est éventuellement incomplet), et qui suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel. La voltammétrie cyclique comme technique de polymérisation nous permet de:

- 1) fixer le potentiel de polymérisation du monomère à partir des voltammogrammes.
- 2) contrôler l'épaisseur du film polymérique.

L'électro-polymérisation de l'**aniline** et de ses dérivés a fait l'objet d'innombrables études ces derniers vingt ans. C'est ce qui nous a encouragés à entreprendre la synthèse du polymère complexant à partir de ces composés [7-8].

- **Mode opératoire**

Dans notre cas l'électro-polymérisation du monomère (**Aniline**) a été réalisée par la technique de voltammétrie cyclique, en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes, immergées dans une solution acide HCl (1M) d'un volume de 40ml contenant 0,1 moles de l'aniline. Après les avoir bien mélangés, nous y ajoutons une quantité d'ionophore, et la solution enfin obtenue est bien agitée pour en parfaire l'homogénéité.

Les ionophores utilisés dans la préparation de ce type de membrane sont commercialement nommés **β -cyclodextrine** (avec une masse égale à 120 mg).

Après l'évaporation du solvant à l'aide d'un compresseur d'air, il est obtenu un film polymérique homogène, qui recouvre la surface de l'électrode de platine (électrode de travail, $A = 0,5\text{cm}^2$).

III.3 RESULTATS ET DISCUSSION

III.3.1 SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DU FILM DE PANI

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.

Ce dernier type de polymérisation consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée ou à l'état neutre.

A cause de ses nombreuses propriétés physicochimiques, la polyaniline (PANI) fait partie des polymères les plus étudiés.

Les différentes formes de la PANI dépendent de son état d'oxydation. Les 3 formes principales sont [9] :

- La leuco-éméraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)
- L'éméraldine base : forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes)
- La permigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge)

La forme éméraldine base, qui est une forme partiellement oxydée, présente la forme la plus stable de la PANI, vu qu'elle est composée d'autant de groupements benzène que de groupements quinone d'imines.

La seule forme conductrice de la polyaniline est la forme éméraldine sel, de couleur verte et pouvant atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/cm. Elle possède des charges apportées par dopage (protonation). Contrairement à la forme éméraldine base, la forme éméraldine sel est insoluble dans la plupart des solvants usuels [10].

La synthèse de la polyaniline est conduite par voltammétrie cyclique (20 cycles) avec un balayage de potentiel entre -200mV et 1200mV. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus lors de l'électropolymérisation du monomère (aniline) **figure (III.3)**, montre qu'après quelques cycles, la polymérisation s'amorce, ce qui entraîne l'apparition de trois pics, correspondant aux différents états d'oxydation de la polyaniline.

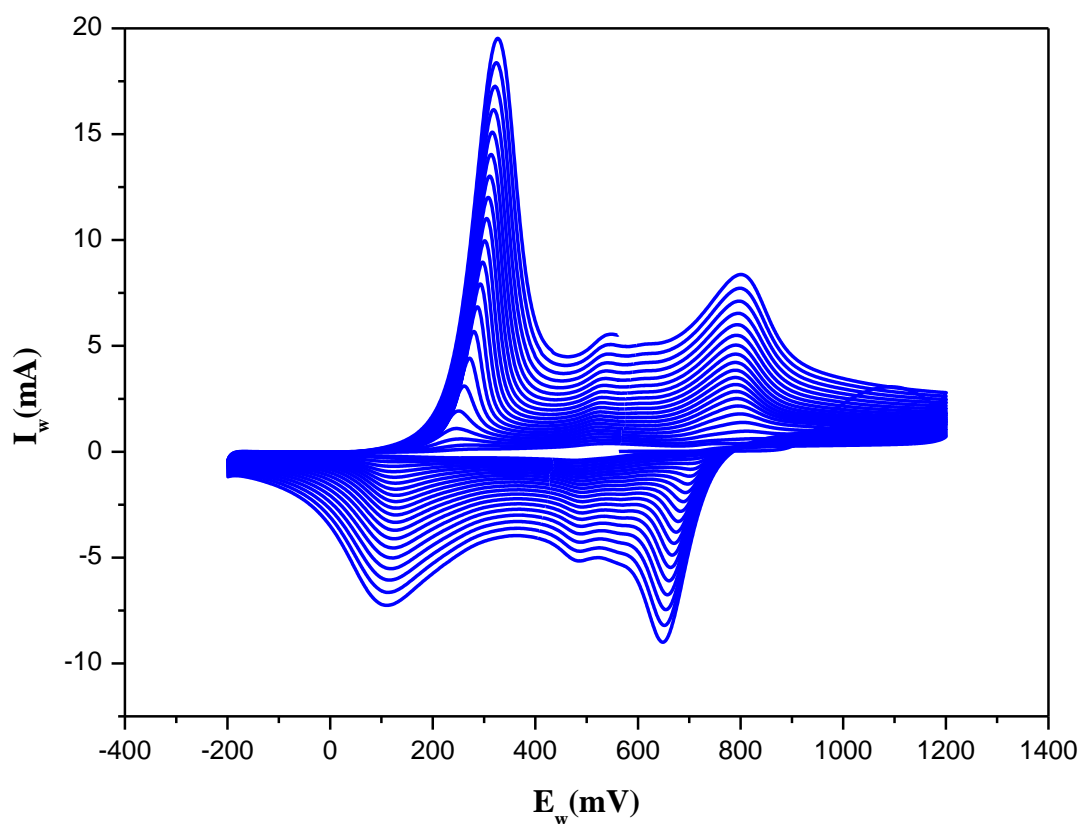


Figure (III.3): Voltammogramme indicatif de l'électro-polymérisation du monomère synthétisé avec une vitesse de balayage 100 m/s, Ag/AgCl.

Le premier pic anodique situé à $E = 300$ mV, traduit l'oxydation de la forme réduite de la polyaniline sous la forme d'un radical-cation ; le deuxième pic à $E = 500$ mV est attribué à l'oxydation des composés intermédiaires ou des produits d'oxydation secondaires et enfin le troisième pic à $E = 800$ mV est attribué à l'oxydation d'aniline sur l'électrode de platine recouverte de polyaniline. Au cours du balayage, les potentiels des pics se déplacent

vers les valeurs positives durant les réactions d'oxydation et vers des valeurs négatives pour les réactions de réduction. Les principaux aspects de ces courbes c'est l'apparition des pics correspondant aux transitions d'oxydoréduction de la polyaniline à savoir le passage de leucoéméraldine en éméraldine et de l'éméraldine en pérnigraniline, traduisant un comportement faradique (pour $E < 400\text{mV}$). Pour $E > 400\text{ mV}$, c'est le caractère capacitif du polymère qui prédomine [10].

À la fin de la synthèse, on obtient un dépôt verdâtre du film de PANI à la surface de l'électrode de travail, dont la consistance augmente avec le nombre de cycles **figure (III.4)**.

Rappelons ici que la polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation de la forme base de la polyaniline. À ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme éméraldine sel.



(Avant)



(Après)

Figure (III.4): Electrode de travail avant et après l'électro-polymérisation du monomère synthétisé

III.3.1 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

Depuis le travail de Moss et *al* [11], la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été largement utilisée pour caractériser les propriétés des interfaces des électrodes modifiées avec des membranes polymères de PANI (**Polyaniline**).

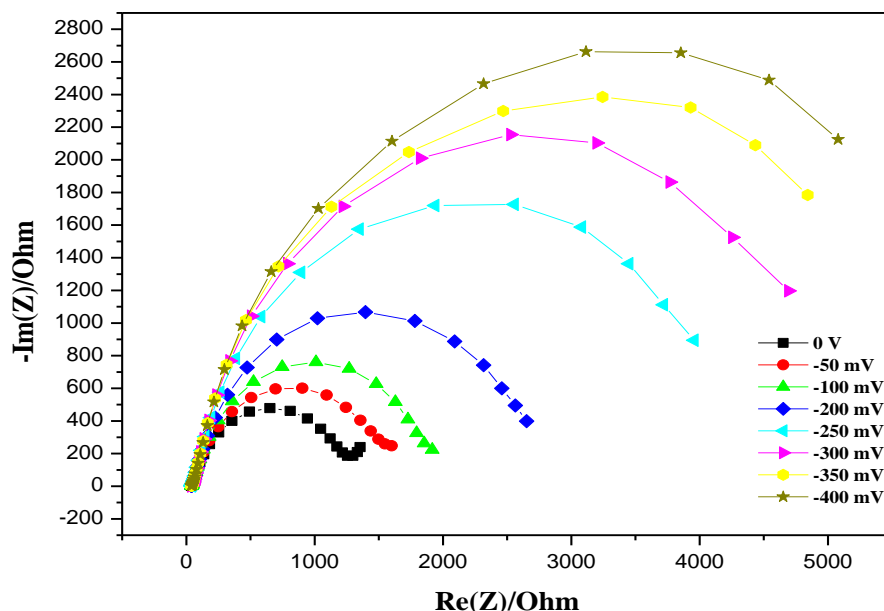
Dans ce qui suit l'électrode de platine est fonctionnalisée avec une membrane de PANI, constituée d'un mélange de 0,1 M d'aniline, 120 mg de β -CD, le tout est solubilisé dans 100 ml de HCl (1 M).

III.3.1.1 OPTIMISATION DU POTENTIEL

Dans un premier temps, nous avons cherché la valeur de la tension de polarisation qu'il faut imposer à notre système, en vue d'obtenir la plus faible valeur d'impédance possible et minimiser le phénomène de diffusion [12,13].

Les mesures d'impédance électrochimiques sont réalisées dans un électrolyte de PBS à 5 mM et une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 100 mHz, à différentes tensions de polarisation (-400, -350,-300,-250,-200,-150,-100,-50 et 0) mV.

Les diagrammes de Nyquist pour les différents potentiels imposés sont représentés



dans la **figure (III.5)**

Figure (III.5) : Spectres d'impédance à différentes polarisations dans le plan de Nyquist

Les diagrammes de Nyquist, montrent l'apparition de demi-cercles sur toute la gamme de fréquence allant de 100 kHz à 100 mHz.

Il est remarqué aussi que la meilleure réponse se manifeste pour la polarisation de 0 mV, ce qui présente la résistance de transfert de charge la plus faible avec une impédance de Warburg faible, de la membrane polymérique ; autrement dit le transfert de masse, qui est dû aux ions au sein de la solution n'influe pas trop sur la réponse du capteur. Contrairement, aux autres potentiels, on note plutôt que le phénomène de diffusion est élevé.

III.3.2.2 MODELISATION ET ANALYSE DES SPECTRES D'IMPEDANCE A DIFFERENTS POTENTIELS

Ces diagrammes d'impédance ont été analysés, en employant plusieurs modèles de circuits électriques équivalents, appropriés à des films de polymère conducteur [14-16]. Cette modélisation a été effectuée en utilisant le circuit équivalent représenté dans **figure (III.6)**, où R_s , C_f , R_f , CPE, R_{tc} et W représentent respectivement: la résistance de l'électrolyte, la capacité du film de copolymère, la résistance du film de polymère, l'élément constant de phase, la résistance de transfert de charge et l'impédance de Warburg. Nous avons obtenu les meilleurs fits avec des variances $X^2 \leq 10^{-3}$. La **figure (III.7)** représente le fit d'un spectre d'impédance obtenu pour une polarisation de 0 mV, en utilisant le logiciel Zviews2. Comme on peut y remarquer, la courbe théorique coïncide totalement avec les points expérimentaux, soulignant ainsi la pertinence du modèle proposé.

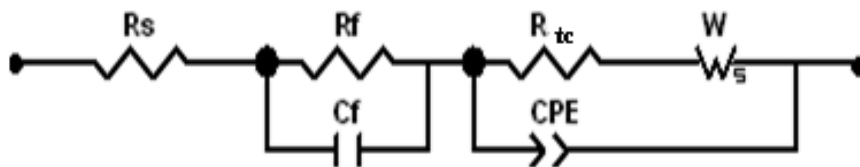


Figure (III.6): Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance correspondant à un film de polymère

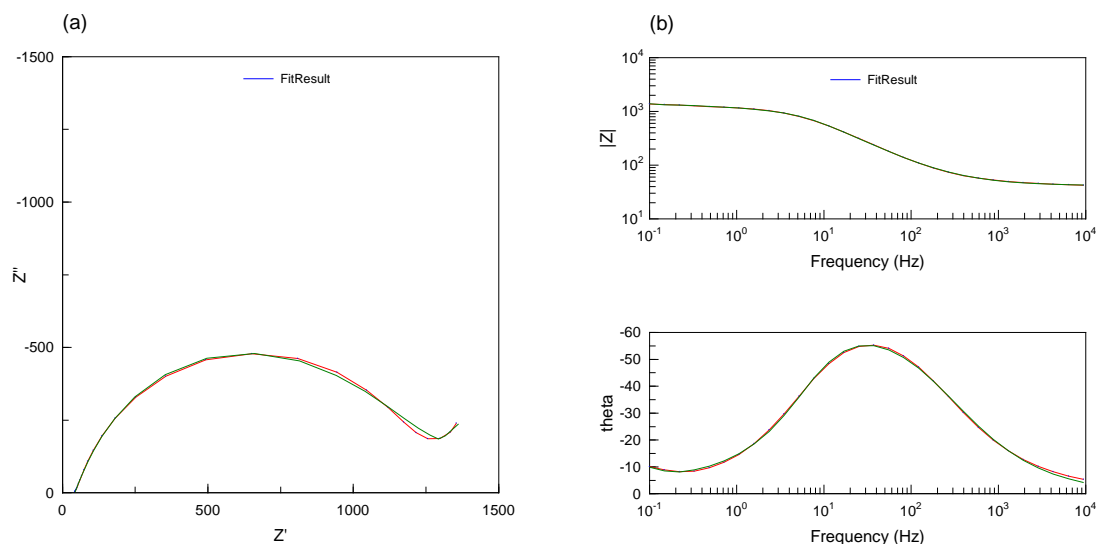


Figure (III.7) : Diagrammes d'impédance pour la polarisation de 0 mV dans un électrolyte de ([PBS] = 5mM), (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode

Les paramètres électriques modélisés à différentes polarisation sont regroupés dans le **tableau III.1**.

Tableau (III.1) : Paramètres de simulation d'une électrode du Platine modifiée avec couche sensible de β -CD, à différentes polarisations. Paramètres issus du fittage avec le circuit de Figure (III.6).

Potentiel (mV)	R_s (Ωcm^2)	R_f (Ωcm^2)	C_f (μFcm^2)	R_{tc} (Ωcm^2)	W_{S-R} ($\Omega.\text{cm}^2$)	W_{S-T}	W_{S-P}	CPE (μFcm^2)	α	$X^2 \cdot 10^4$
0	41,27	504.9	48,4	789.4	332,7	4,787	0,642	225 ,34	0,692	2
-50	41,56	679.5	45,1	904	449,1	6,358	0,51	148,47	0,696	2
-100	41,6	950.1	38,5	1034	187,4	3,823	0,563	161,19	0,683	3
-200	40,46	1387	39	1529	348	6,912	0,978	173,22	0,671	3
-250	40,84	2346	38,6	2593	909,6	11,32	1,022	211,89	0,653	2
-300	41,24	2829	41,5	3305	5198	10,43	1,048	216,73	0,655	3
-350	41,48	2951	44,9	4645	7887	9,315	1,001	213,19	0,660	4
-400	42,05	3000	53,8	4913	783	5,855	0,988	172,72	0,687	2

A partir du tableau dressé ci-dessus, on remarque qu'à 0 mV de la polarisation, la résistance de transfert de charge est minimale ($789,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), l'élément à phase constante est élevé ($225,34 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$) et l'impédance de Warburg est faible ($332,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

III.3.2.3 EFFET DE GAMME DE FREQUENCE

Au cours de cette étude, nous avons testé une autre gamme de fréquence allant de 100 kHz à 10mHz. Les mesures d'impédance électrochimiques sont réalisées dans un électrolyte de PBS à 5mM, avec une tension de polarisation de 0 mV.

Les résultats de la présente étude sont illustrés dans la figure suivante :

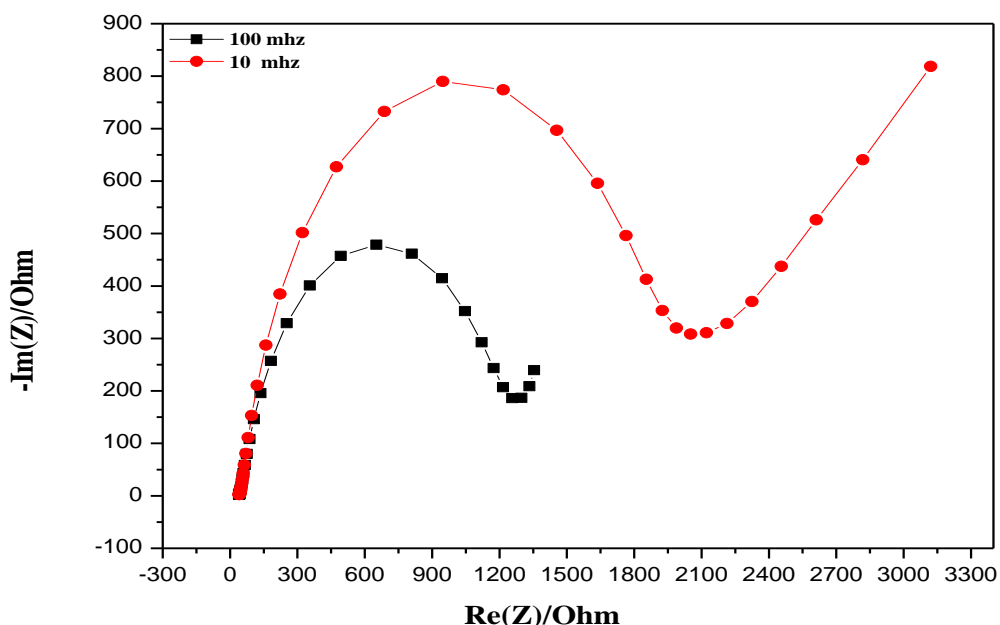


Figure (III.8) : Spectres d'impédance à différentes fréquences dans le plan de Nyquist

Cette figure présente un demi-cercle, caractéristique d'une résistance en parallèle avec une capacité et une partie linéaire qui apparaît aux basses fréquences et qui est due au phénomène de diffusion. Le diamètre du demi-cercle de Nyquist augmente en diminuant la valeur de la fréquence appliquée.

La gamme de fréquence choisie pour étudier le comportement de notre électrode de type ISE est comprise entre 100 kHz à 230 mHz.

III.3.2.4 ETUDE DE LA STABILITE DE LA REPONSE DU CAPTEUR

D'une manière générale, la réponse du capteur tend à diminuer au cours du temps. Il nous est donc apparu nécessaire d'étudier la stabilité de notre capteur élaboré afin d'avoir le même signal (réponse).

Pour cela, nous avons imposé plusieurs cycles à une polarisation de 0 mV, dans une gamme de fréquence allant de 100 kHz à 230 mHz.

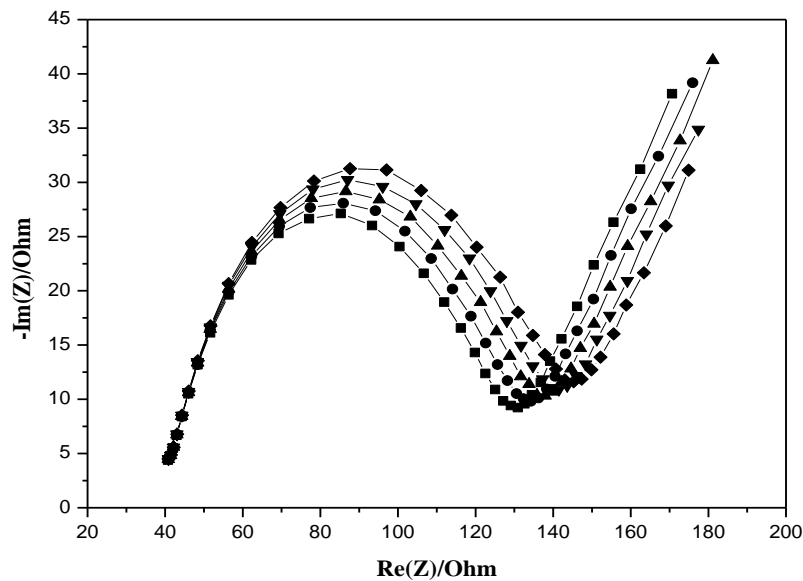


Figure (III.9): Différentes spectres de l'impédance pour la structure (Pt/PANI+ β -CD) à une polarisation de 0 mV

Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure (III.9)**, où on remarque clairement que la réponse de la structure (Pt/PANI+ β -CD) n'est pas stable, parce que les cycles obtenus ne sont pas superposés.

Ensuite et pour obtenir une bonne stabilité de la réponse du capteur, nous avons eu l'idée d'étudier l'effet de quelques paramètres, en influant sur l'électro-polymérisation elle-même.

III.3.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ANILINE

Des essais préliminaires ont été effectués, afin de déterminer la concentration optimale en aniline pour obtenir des films de polyaniline stables et électroactifs. Les films ont été formés dans la solution $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (1M) par voltammétrie cyclique, en effectuant 20 balayages entre -200 et 1200 mV/Ag/AgCl, avec une vitesse de 50 mV/s et pour différentes concentrations d'aniline : $0,02$, $0,05$, $0,10$ et $0,15\text{M}$.

A l'issue du balayage, des films ont ainsi pu être observés pour toutes les valeurs de la concentration. Ils sont homogènes et verts foncés pour les concentrations $0,15$ et $0,1\text{M}$. Tandis que pour les concentrations les plus faibles en aniline $0,02$ et $0,05\text{M}$ en l'occurrence, les films sont de couleur verte transparente.

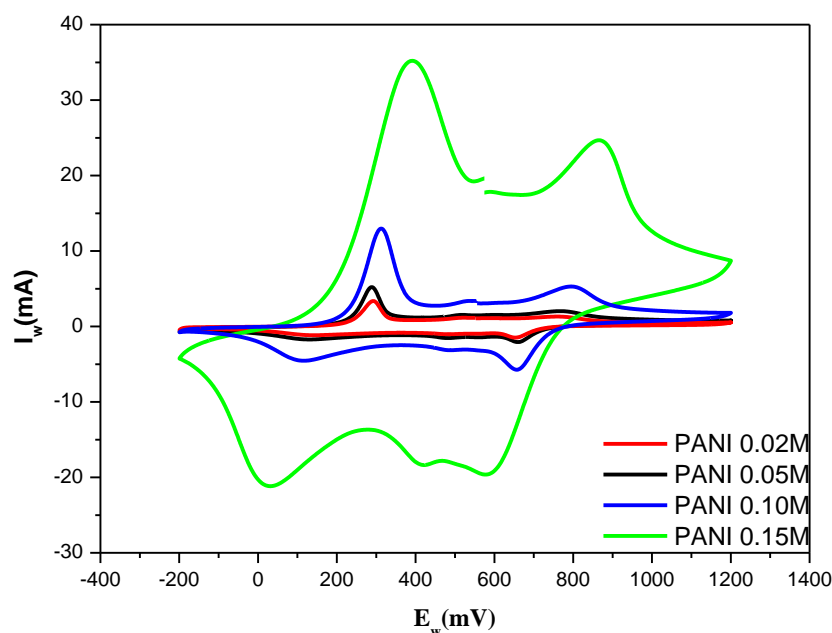


Figure (III.10): Voltammogrammes cycliques (premiers cycles) de polyaniline obtenus à différentes concentrations ($c= 0,02$, $0,05$, $0,10$ et $0,15\text{M}$) dans le $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (1M), enregistrés dans un domaine de potentiel entre -200 et 1200 mV/Ag/AgCl $v = 50$ mV/s.

La **figure (III.10)** montre les voltammogrammes cycliques des premiers cycles relatifs aux films de PANI, obtenus à partir des concentrations $c= 0,02$, $0,05$, $0,10$ et $0,15\text{M}$, dans des solutions identiques à celles utilisées lors de l'électrodéposition. Les voltammogrammes

obtenus montrent que seule la polyaniline formée dans le milieu le plus concentré en aniline (0,15 M) présente deux paires de vagues oxydo/redox bien identifiées, avec des courants associés aux transitions oxydo/redox. Ces espèces sont nettement plus élevées, comparées aux films élaborés dans des solutions plus diluées en aniline.

III.3.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Au cours de cette étude, nous avons tracé un voltammogramme cyclique de polyaniline à une concentration en HCl de 0,5M, en utilisant les conditions nécessaires opératoires fixées précédemment.

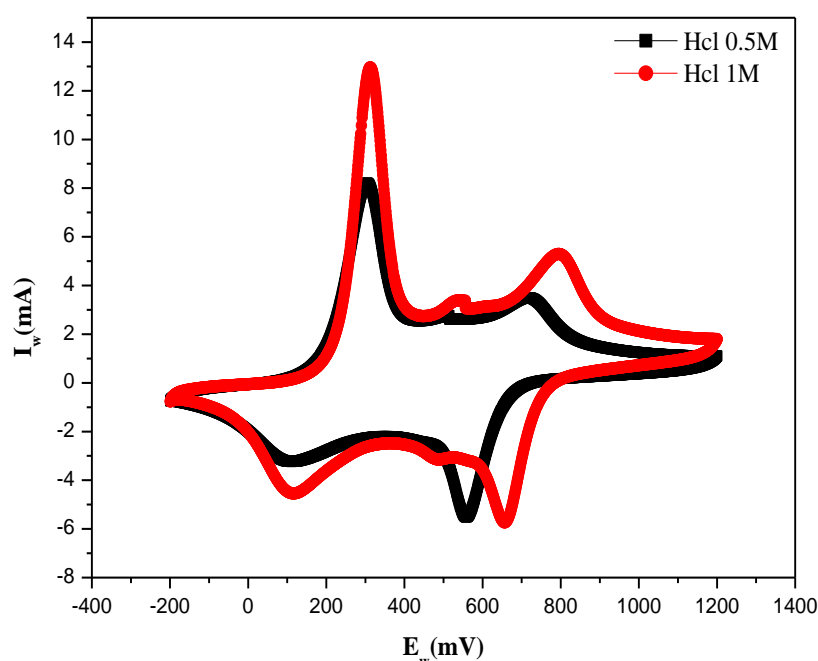


Figure (III.11) : Voltammogrammes cycliques de polyaniline obtenus à une concentration de l'aniline ($c = 0,15M$) dans le H_2O / avec des différentes concentrations de HCl (0,5, 1M), enregistrés dans un domaine de potentiel entre $-0,2$ et $1,2$ V/ECS $v = 50$ mV/s

A partir de la **figure (III.11)**, on remarque des cycles successifs de l'accroissement de PANI pour 0,5 M HCl et 1 M HCl respectivement. Le premier pic d'oxydation a une relation avec le couple redox (leucoéméraldine) LE/ (éméraldine) EM, le deuxième indique la formation de Pernigraniline (le cation diradical). De plus, on remarque la présence de deux petits pics (D1 et D2), ayant une relation avec la dégradation du couple (benzoquinone) BQ/(hydroquinone)HQ et sont plus observables pour la concentration 1 M HCl, que pour la concentration 0.5 M HCl. Cela indique que l'acide chlorhydrique aide la mobilité des cations

radicaux à la surface de l'électrode de former le PANI [17]. De même la concentration la plus élevée de HCl est capable d'améliorer le transfert de masse. C'est pour cette raison qu'on préfère utiliser dans la suite de notre étude la concentration 1 M d'HCl.

III.3.5 CARATERISATION DE LE FILM COMPOSITE

III.3.5.1 CARACTERISATION DE L'ELECTRODE MODIFIE PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE :

La caractérisation électrochimique du film composite (PANI+ β -CD) et l'électrode modifiée (PANI) a été réalisée en utilisant la voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 50 mV, la concentration de l'aniline est à 0,15M et celle de l'acide chlorhydrique à 1M.

Pour réaliser le film composite (PANI+ β -CD), une masse de 8mg a été incorporée dans l'électrolyte.

La figure ci-dessous illustre les voltammogrammes obtenus lors de l'électrodéposition des films polyanilines sur le transducteur en platine.

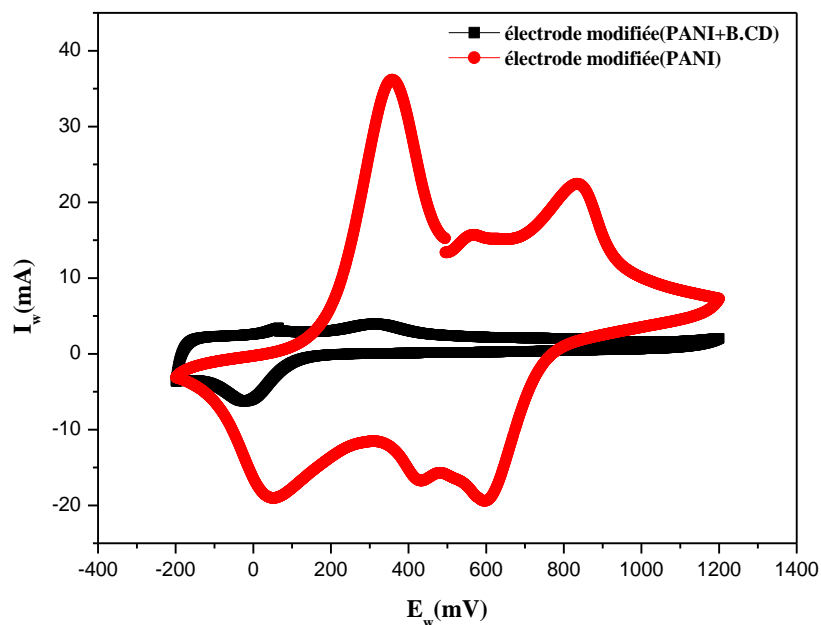


Figure (III.12) : Voltammogrammes cycliques pour l'électrode de platine modifiée sans et avec couche sensible de β -CD enregistrés dans un domaine de potentiel entre -200 et 1200 mV/Ag/AgCl $v = 50$ mV/s

D'après cette figure, il apparaît que le changement majeur dans le caractère de voltammogramme se produit dans toute la gamme de potentiel imposé, allant de -200mV à 1200mV.

La formation du film composite (PANI/ β -CD) après l'ajout de β -CD dans la solution de polymérisation a engendré une disparition des pics d'oxydation de réduction, ce qui montre la formation d'une couche appelée couche bloquante.

III.3.5.2 CARACTERISATION DE L'ECTRODE MODIFIEE PAR IMPEDANCE ELECTROACTIF

La caractérisation a été réalisée dans un électrolyte de PBS à 5mM, avec une gamme de fréquence variant entre 100 kHz et 230 mHz. La tension de polarisation a été fixée à 0 V/Ag/AgCl. Les diagrammes de Nyquist obtenus sont représentés dans la **figure (III.13)**.

Nous nous intéressons ici à l'étude de la réponse des électrodes nues, modifiées sans et avec couches sensibles (Pt/PANI), (Pt/PANI/ β -CD) respectivement.

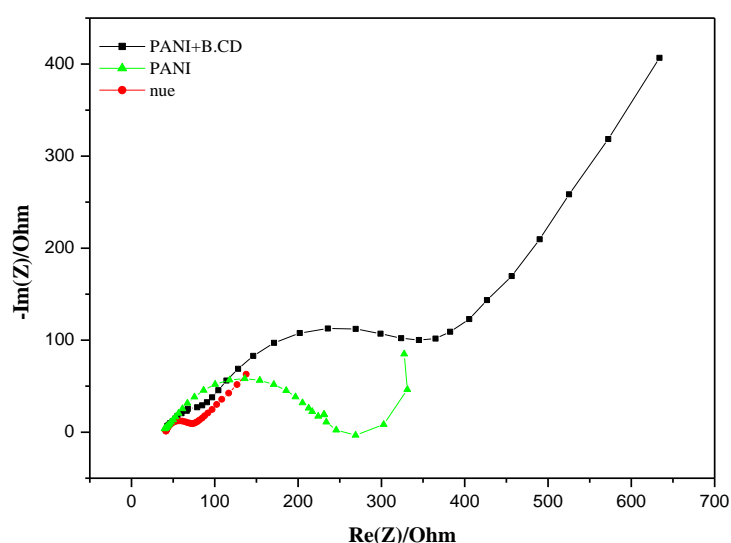


Figure (III.13) : Spectres d'impédance pour l'électrode de platine nue, modifiée sans et avec couche sensible de β -CD à une polarisation de 0 mV

D'après les spectres obtenus, nous constatons un changement dans les propriétés électrochimiques de la surface de l'électrode de platine et également une influence sur la réponse de notre capteur, lorsqu'on fait le dépôt de polymère.

On y remarque aussi que le diamètre des demi-cercles augmente de manière significative, après le dépôt de polymère. Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) du **tableau (III.2)**, ont été tirées à partir de la **figure III.13** ; elles sont égales à 14,76, 19 et 34,41 $\Omega.cm^2$ pour l'électrode de platine nue, modifiée sans β -CD et modifiée avec la β -CD respectivement (masse égale à 8mg). Cette augmentation de la résistance (R_{tc}) est expliquée par la diminution de transfert d'électrons à l'interface électrode/ électrolyte (Il y a un ralentissement de transfert de charge à la surface de l'électrode de travail (couche bloquante)).

Tableau (III.2) : Paramètres électrochimiques de l'électrode de platine nue, fonctionnalisée sans et avec β -CD

Electrode	R_s (Ωcm^2)	R_f (Ωcm^2)	C_f ($\mu F cm^2$)	R_{tc} (Ωcm^2)	W_{S-R} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-T}	W_{S-P}	CPE ($\mu F cm^2$)	α	χ^2 10^5
Nue	42,02	13,73	15,2	14,76	20911	82552	0,463	89,1	0,883	3
Pt/PANI	39	8,864	37,2	19	3910	1,80E+08	0,031	44,6	0,627	5
Pt/PANI/ β -CD	45,9	1467	3,558	34,41	3810	4161	0,615	10,08	0,569	4

III.3.6 ÉTUDE DE LA STABILITE DU CAPTEUR PT/PANI/B-CD

Au cours de cette étude, nous avons étudié la stabilité de notre capteur élaboré afin d'avoir le même signal. Les valeurs obtenues sont représentés sur la **figure (III.14)**.

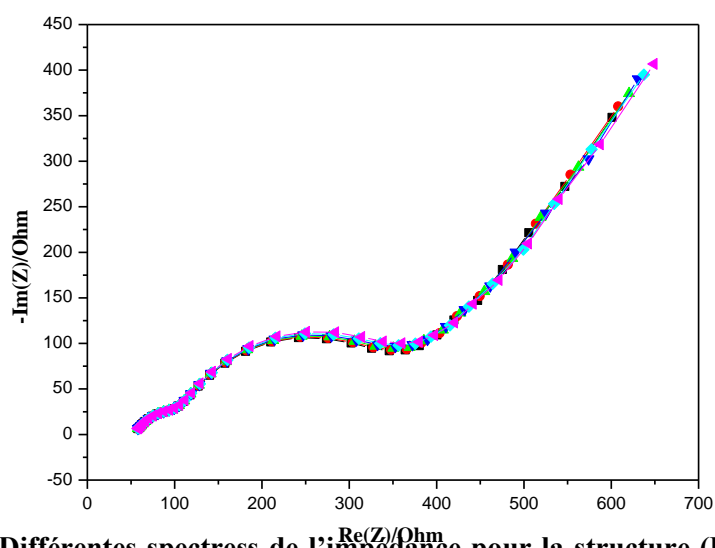


Figure (III.14) : Différentes spectres de l'impédance pour la structure (Pt/PANI+ β -CD) à une polarisation de 0 mV et $m_{\beta-CD} = 8mg$

La **figure (III.14)** montre clairement une stabilisation de l'impédance pour la structure de (Pt/PANI+ β -CD), et ceci avant l'injection de la substance cible (Amlodipine).

III.3.7 EFFET DE LA CONCENTRATION DE L'AMLODIPINE SUR LA REPONSE DU CAPTEUR

Une fois la stabilisation du système est obtenue, on entreprend des analyses d'impédance pour la structure Pt/PANI/ β -CD, tout en procédant à des injections successives à différentes concentrations de l'Amlodipine, allant de 10^{-12} M jusqu'à 10^{-2} M (**figure III.15**), dans un électrolyte support de PBS = 5 mM. Les mesures sont effectuées à la polarisation 0 mV et dans la gamme de fréquence 100 kHz - 230 mHz, à différentes masses de l'ionophore.

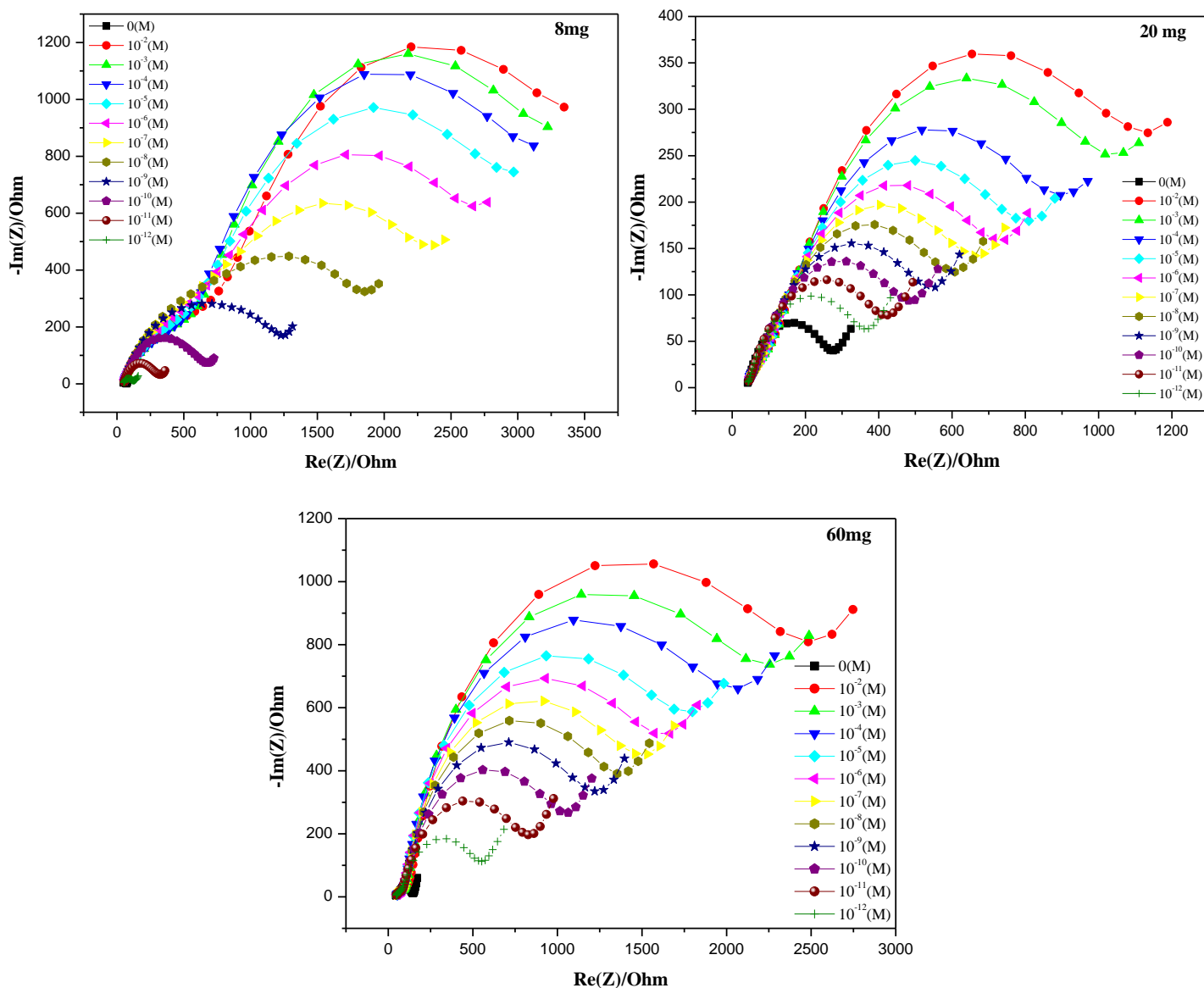


Figure (III.15): Spectres d'impédance obtenus avant et après injection des différentes concentrations d'Amlodipine pour une électrode modifiée (Pt/PANI / β -CD) à différentes masses du récepteur (β -CD).

Les mesures d'impédance sont réalisées dans la gamme de fréquence 100kHz- 230mHz, dans la solution PBS (5mM, pH 7,4), avec un potentiel de 0 mV.

A partir des spectres d'impédances obtenus, on peut tirer les propriétés électriques des capteurs, récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau (III.3): Paramètres de simulation des diagrammes de Nyquist pour la couche constituant le PANI/ β -CD, obtenus à différentes masses du récepteur β -CD.

Masse du récepteur (mg)	[C] (g/L)	R_s (Ωcm^2)	R_f (Ωcm^2)	C_f ($F cm^2$)	R_{tc} (Ωcm^2)	W_{S-R} ($\Omega.cm^2$)	W_{S-T}	W_{S-P}	CPE ($\mu F cm^2$)	α	$\chi^2 \cdot 10^3$
8	0	45,9	1467	3.558	34,41	3810	4161	0,615	10,807	0,569	0,04
	1.10⁻¹²	41,46	2000	5.01	89,05	1794	4194	0,489	10,209	0,520	0,06
	1.10⁻¹¹	44,39	2100	5,3	80,57	1794	4194	0,416	9,76	0,551	0,05
	1.10⁻¹⁰	51,07	2230	5,1	244,7	1794	4194	0,346	3,08	0,661	0,06
	1.10⁻⁹	53,28	2030	4,7	535,3	1794	4094	0,267	2,49	0,655	0,04
	1.10⁻⁸	50,16	2004	4,4	731,7	1794	4084	0,123	2,42	0,620	0,04
	1.10⁻⁷	28,9	1990	4,1	1213	1694	2978	0,125	3,67	0,505	0,05
	1.10⁻⁶	35,03	1902	4,1	1261,2	1721	2832	0,127	4,33	0,512	0,03
	1.10⁻⁵	10,1	1821	3,7	1287	2082	0,123	0,496	5,85	0,440	0,04
	1.10⁻⁴	9,519	1700	3,7	1300	2834	0,125	0,530	7,37	0,440	0,04
	1.10⁻³	8,12	1500	3,4	1400	3411	0,128	0,553	8,25	0,424	0,03
	1.10⁻²	13,09	1343	3,1	1520	3430	0,102	0,583	7,33	0,444	0,03
20	0	6,593	1118	0,001	198,8	837,8	0,008	0,596	76,02	0,211	0,5
	1.10⁻¹²	40,27	469,4	2,29E-05	340	3905	3,597	0,614	63,81	0,323	0,4
	1.10⁻¹¹	51,44	451,8	2,52E-05	375,2	3108	3,958	0,591	50,81	0,373	0,2
	1.10⁻¹⁰	64,16	633,6	2,78E-05	421,2	3555	5,236	0,545	42,81	0,417	0,3
	1.10⁻⁹	81,31	980,5	3,18E-05	493,2	11455	43,95	0,492	35,31	0,476	0,3
	1.10⁻⁸	79,75	776	3,24E-05	523,2	2515	3,95	0,523	29,31	0,498	0,4
	1.10⁻⁷	94,41	1107	3,69E-05	595,2	2568	3,2	0,468	21,31	0,578	0,6
	1.10⁻⁶	99,7	1275	3,89E-05	622,2	2299	2,8	0,443	18,31	0,616	0,4
	1.10⁻⁵	104,5	1471	3,52E-05	686,2	2423	2,3	0,405	12,31	0,665	0,5
	1.10⁻⁴	108,5	1451	3,89E-05	714,2	2666	1,95	0,292	10,31	0,689	0,2
	1.10⁻³	113,8	1366	4,64E-05	764,2	3258	1,95	0,214	8,31	0,715	0,2
	1.10⁻²	122,5	1419	5,27E-05	801,2	3784	1,5	0,197	7,30	0,721	0,3
60	0	40,38	48.9	2,60E-05	62,48	146,9	2,408	0,653	72,32	0,386	0,2
	1.10⁻¹²	36,79	1561	2,39E-05	182,3	7089	2,02	0,640	53,4	0,358	0,2
	1.10⁻¹¹	27,43	1418	2,58E-05	240,9	7189	2,8	0,680	49,341	0,358	0,4
	1.10⁻¹⁰	27,83	1279	3,30E-05	282,9	7789	4,5	0,730	44,817	0,396	0,2
	1.10⁻⁹	27,93	1136	3,26E-05	312,9	7589	5,1	0,790	43,951	0,396	0,5
	1.10⁻⁸	29,76	1072	3,23E-05	350,9	7289	5,4	0,82	41,186	0,39	0,4
	1.10⁻⁷	29,45	963,6	3,21E-05	380,9	7039	5,6	0,843	39,186	0,39	0,2
	1.10⁻⁶	63,73	1110	3,09E-05	390,9	6902	6,2	0,893	37,186	0,533	0,3
	1.10⁻⁵	63,85	1232	3,01E-05	410,9	6722	6,1	0,9	33,36	0,555	0,3
	1.10⁻⁴	66,13	1355	3,01E-05	426,2	7422	6,3	0,9	30,6	0,561	0,4
	1.10⁻³	69,74	1592	3,00E-05	442,2	7622	6,432	0,841	28,705	0,563	0,4
	1.10⁻²	69,63	1700	2,96E-05	458,1	7832	6,532	0,781	25,386	0,538	0,3

Les résultats montrent que pour chacune des masses, la résistance de transfert de charge R_{tc} augmente nettement avec la concentration de l'Amlodipine.

III.3.8 COURBE DE CALIBRATION

Les résultats de calcul de la variation de résistance de transfert de charge ΔR_{tc} en fonction du logarithme décimale de la concentration d'Amlodipine injectée, sont regroupés dans le **tableau (III.4)** et illustrés sur la **figure (III.16)**. Le changement de la résistance de transfert de charge est calculé selon l'équation :

$$\Delta R_{tc} = |R_{tc}^{c=0} - R_{tc}^c|$$

Où : $R_{tc}^{c=0}$ et R_{tc}^c sont les valeurs de la résistance de transfert de charge avant et après injection d'Amlodipine.

Tableau (III.4) : valeurs de ΔR_{tc} en fonction de \log [Amlodipine]

m_{cyc} (mg)	$\log C$ (M)	-12	-11	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2
8	ΔR_{tc}	89,05	80,57	244,7	535,3	731,7	1213	1226,7	1252,6	1300	1400	1520
20	ΔR_{tc}	340	375,2	421,2	493,2	523,2	595,2	622,2	686,2	714,2	764,2	801,2
60	ΔR_{tc}	182,3	240,9	282,9	312,9	350,9	380,9	390,9	410,9	426,2	442,2	458,1

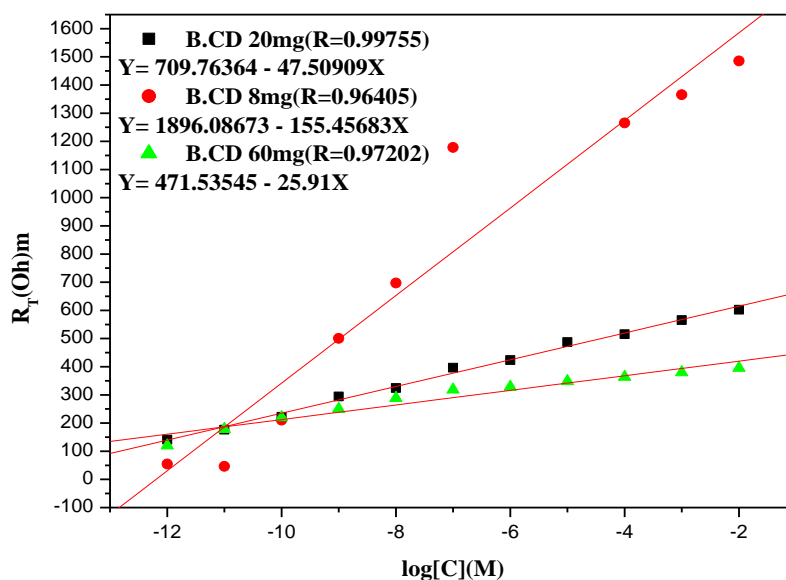


Figure (III.16) : Variation de la résistance après injection de différentes concentrations d'Amlodipine à différentes masses de récepteurs β -CD.

Ainsi on peut voir d'après les trois courbes de calibration, que tous les capteurs ont une réponse linéaire dans la gamme de concentration en Amlodipine, située entre 10^{-12} et 10^{-2} M, et aussi que la courbe du capteur de 8mg est au-dessus de celles des deux autres, ce qui signifie sa haute sensibilité (pente la plus élevée = $155,46 \text{ } (\Omega\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}.\text{l})$), avec un bon coefficient de corrélation d'environ 0,96 et une limite de détection égale à 1×10^{-12} M.

CONCLUSION

Au terme de cette étude, nous pouvons dire qu'un capteur électrochimique à base de β -cyclodextrine a été développé, à la suite de l'incorporation de l'ionophore dans une membrane polymérique de PANI. Ainsi nous avons montré qu'il est possible d'élaborer un tel capteur pour la détection de l'amlodipine.

Ce capteur est fiable et simple à utiliser, et permet de suivre en continu les concentrations de l'amlodipine en milieu aqueux. Il possède aussi une large gamme de détection allant de 1×10^{-12} à 1×10^{-2} M, avec une limite de détection de 1×10^{-12} M de l'amlodipine.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. K. Agrawal, A. S. Jenekhe, "Electrochemical properties and electronic structures of conjugated polyquinolines and polyanthrazolines", *Chemistry of materials*, 8 (1996) 579 – 589.
- [2] B. H. Kim, J. H. Kim, M. S. Hyun, D. H. Park, "Direct electrode reaction of Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanellaputrefaciens*", *Microbiology and Biotechnology*, 9 (1999) 127 – 131.
- [3] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, "Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 °C", *InorganicaChimicaActa*, 298 (2000) 97 – 102.
- [4] S.D. Moss, J. Janata, C.C. Johnson, "Potassium ion-sensitive field effect transistor", *Analytical Chemistry*, 47 (1975) 2238 – 2243.
- [5] S. Baali, R. Kherrat, S. Zougar, Z. Djeghaba, F. Benamia, N. Jaffrezic-Renault, H. Naoufel, "Comparative study of responses of two enzymatic biosensors based on lipase from *candida rugosa* and porcine pancreas for detection of diclofop-Methyl", *Sensor Letters*, 11(2013) 1 – 9.
- [6] S. Zougar, O. Bechiri, S. Baali, R. Kherrat, M. Abbessi, N. Jaffrezic- Renault, and N. Fertikh, "Development of an impedimetric sensor based on heteropolyanions with additional nafion membrane", *Sensor Letters*, 9 (2011) 2287 – 2290.
- [7] M. R. Nabid and A. A. Entezami, Comparative study on the enzymatic polymerization of N-substituted aniline derivatives .*Polym. Adv. Technol.* in press 2004; DOI: 10.1002/pat.582.
- [8] N. GOSPODINOVA, L. TERLEMEZYAN, conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, *Prog. Polym.Sci.*, Vol. 23, 1443–1484, 1998.
- [9] M.GUERGOURI , Synthèse, étude et application potentielles de nouveaux polymères, Thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine, 2012.
- [10] A.Y.ALI OMAR, Elaboration et modélisation de la cinétique d'électropolymérisation de polymères conducteurs sous champ magnétique, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne,2 016.
- [11] S. D. Moss, J. Janata, C. C. Johnson, "Potassium ion-sensitive field effect transistor", *Analytical Chemistry*, 47 (1975) 2238 – 2243.
- [12] N. Jaffrezic-Renault, S. V. Dzydevich, "Conductometricmicrobiosensors for environmental monitoring", *Sensors*, 8 (2008) 2569 – 2588.
- [13] I. Hafaid, A. Gallouz, W. Mohamed Hassen, A. Abdelghani, Z. Sassi, F. Bessueille, N. Jaffrezic-Renault, "Sensitivity improvement of an impedimetricimmunosensor using functionalized iron oxide nanoparticles", *Sensors*, 2009 (2009) 1 – 12.

- [14] A. Fikus, U. Rammelt, W. Plieth, "Characterization of semiconductor properties of polybithiophene film electrodes in contact with aqueous electrolytes", *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2025 – 2035.
- [15] M. Fall, A. A. Diagne, M. M. Dieng, F. Deflorian, S. Rossi, P. L. Bonora, C. Della Volpe, J. J. Aaron, "Electrochemical impedance spectroscopy of poly (3-methoxythiophene) thin films in aqueous LiClO₄ solutions", *Synthetic metals*, 155 (2005) 569 – 575.
- [16] M. Fall, J. J. Aaron, M. M. Dieng, S. Aeiyaich, P. C. Lacaze, "Role of surfactants in the electrosynthesis and the electrochemical and spectroscopic characteristics of poly (3-methoxythiophene) films in aqueous micellar media", *Synthetic metals*, 118 (2001) 149 – 155.
- [17] Patil, D.S.; Shaikh, J.S.; Dalavi, D.S.; Karanjkar, M.M.; Devan, R.S.; Ma, Y.R.; Patil, P.S. AnMn Doped Polyaniline Electrode for Electrochemical Supercapacitor. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158, A653–A657.

Conclusion générale

Mon séjour au laboratoire de Génie de l'environnement du département de Génie des procédés de l'université d'Annaba, m'a permis d'approfondir mes connaissances et d'appréhender les différentes théories que j'ai acquises durant ma formation universitaire et de pouvoir les appliquer. Il m'a permis aussi de faire connaissance, de plus près, des différents dispositifs et outils constituant le laboratoire d'analyse électrochimique.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont consacrés à la possibilité d'élaborer un capteur électrochimique type ISE (électrode sensible aux ions), destiné à la détection de l'amlodipine dans les milieux biologiques. Plus précisément, ce travail repose sur l'électrosynthèse de polymère (la polyaniline) en film mince à la surface d'un transducteur en platine.

La PANI est également préparée par la technique d'électropolymérisation. Cette méthode consiste à effectuer l'oxydation électrochimique d'une solution de monomère (aniline) dissous dans le solvant (HCl) et en présence d'un électrolyte support (PBS à 5 mM et pH =7,4). Ainsi on obtient directement un film polymère, déposé sur la surface de platine.

L'ensemble des paramètres expérimentaux (conditions d'électrolyse, nature du sel de fond, nature et concentration en monomère...) ont un rôle prépondérant sur la qualité des films obtenus (adhésion, conductivité..).

La qualité du dépôt a permis la réalisation d'un capteur impédimétrique à base d'un composite PANI/ β -CD.

Ainsi après l'étude de la stabilité de la réponse du capteur, les caractéristiques principales établies sont :

- Concentration de l'aniline : 0,15M.
- Concentration de HCl : 1M.
- Masse du récepteur β -CD : 8mg.

Le bon transfert de charge a été réalisé dans les conditions : polarisation 0V et de gamme de fréquence allant de 100kHz jusqu'à 230 mHz.

Le capteur élaboré possède une large gamme de détection, allant de 10^{-12} M à 10^{-2} M, avec une limite de détection de l'ordre de 10^{-12} M de l'amlodipine et une haute sensibilité ($155,46 (\Omega \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l})$).