

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

N° :/2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Sciences et Génie de l'Environnement

SPECIALITE: Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

Développement d'un capteur électrochimique a base d'un polymère a empreinte ionique pour la détection sélective des ions cadmium(II)

Présenté Par : LAOUICI Sarah.

Encadré Par : Pr.ZAZOUA Ali.

MAKHLOUF Ahlem.

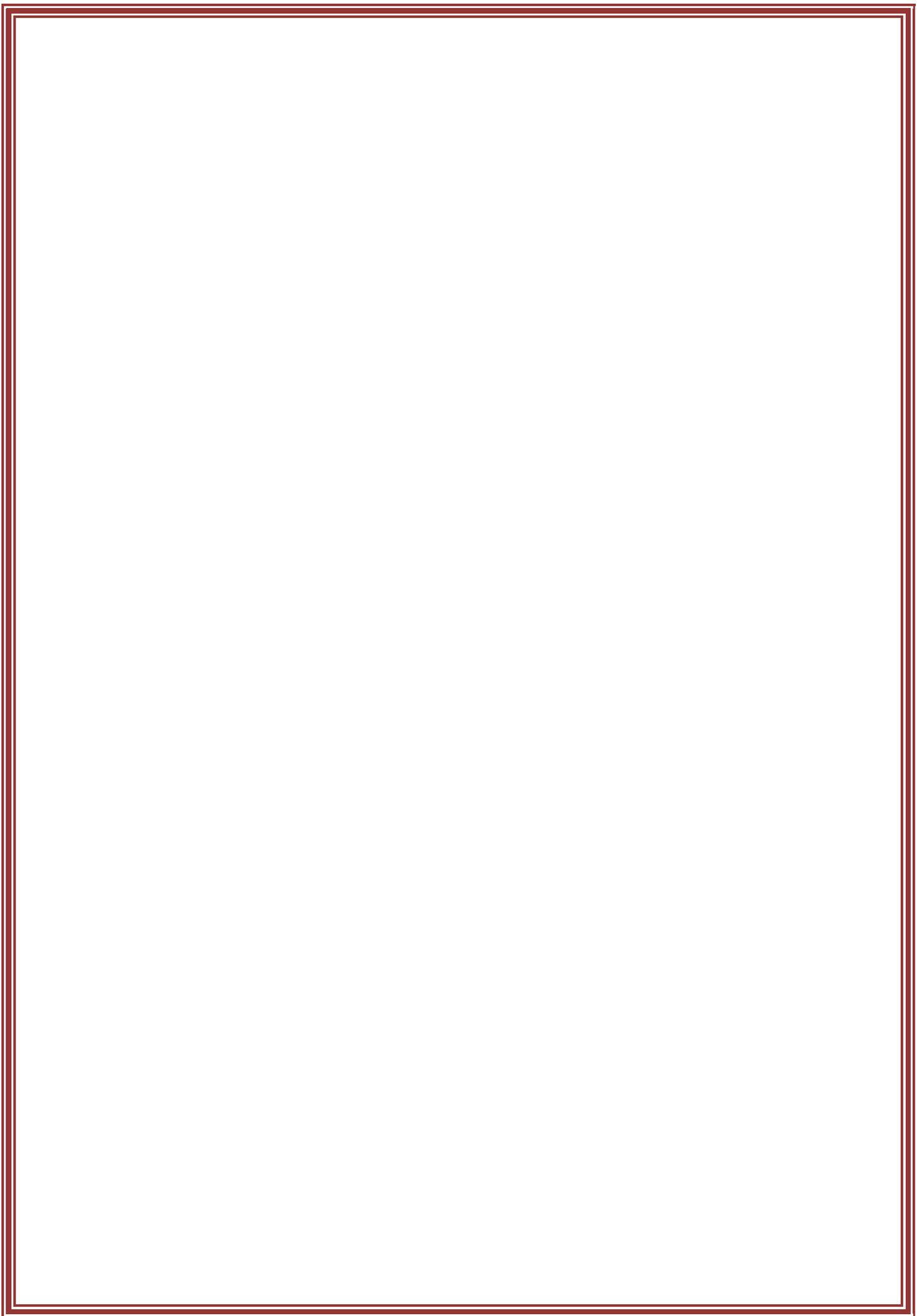
Date de soutenance: 14/07/2022

Jury de Soutenance

Président : Dr.BELFERDI Fatiha. Univ MSB jijel

Examinatrice : Dr.DERNANE Chalabia. Univ MSB jijel

Promotion : 2021 /2022



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

N° :/2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Sciences et Génie de l'Environnement

SPECIALITE: Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

Développement d'un capteur électrochimique a base d'un polymère a empreinte ionique pour la détection sélective des ions cadmium(II)

Présenté Par : LAOUICI Sarah.

Encadré Par : Pr.ZAZOUA Ali.

MAKHLOUF Ahlem.

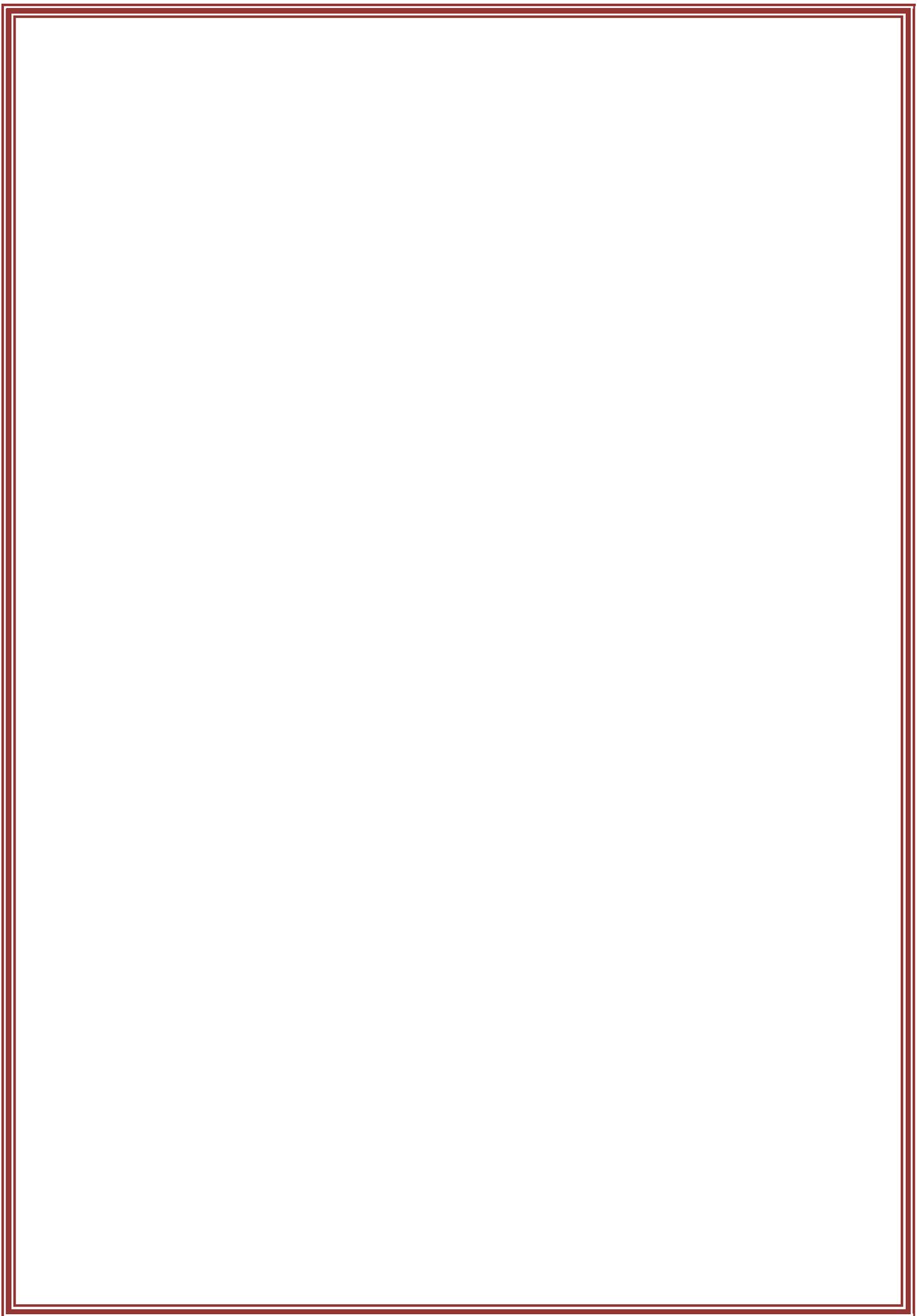
Date de soutenance: 14/07/2022

Jury de Soutenance

Président : Dr.BELFERDI Fatiha. Univ MSB jijel

Examinatrice : Dr.DERNANE Chalabia. Univ MSB jijel

Promotion : 2021 /2022



Remerciement

Remerciements

Nos remerciements vont tout premièrement à DIEU tout puissant pour la volonté, la santé et la puissance qu'il nous a données durant toutes ces années d'études.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'Université Mohamed Sadik Ben Yahia, Jijel, Département de Génie Des Procédés, au Laboratoire énergétique appliqué et des matériaux.

Nous sommes très heureuses de témoigner notre profonde estime à notre encadreur Monsieur le professeur **ZAZOUA Ali**, pour l'orientation, la patience et les conseils qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Nous tenons à lui exprimer notre grand respect et notre admiration pour sa personnalité et son sérieux. Nous lui sommes très reconnaissantes. Nous vous disons « Merci ».

Nous tenons à remercier **Fafa .S** doctorante en département de génie des procédés université de Jijel Pour ses conseils, ses remarques et ses aides.

Nous remercions également les doctorantes **Bouhbila. F** et **Helim.R**

On remercie vivement les membres de jury, qui nous ont fait l'honneur d'accepter de juger notre travail, et de l'enrichir par leurs propositions.

Nos remerciements vont également au Chef de Département Génie Des Procédés Monsieur **N. Bounar** ainsi qu'à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Nous n'oublions pas à adresser nos remerciements aux ingénieurs de laboratoires pour leur disponibilité et d'avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Enfin, on ne saurait oublier de remercier nos chers Parents, qui nous ont toujours soutenus, encouragés et aidés, tout au long de notre cursus. Ils ont su nous donner toutes les chances pour réussir, sans oublier tous nos camarades, amis (es) tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation et à l'aboutissement de ce modeste travail.

Ahlem et Sarah

Sommair

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale1

Références

Chapitre I : étude bibliographique

I.1 Introduction3

I.2 Problématique environnementale.....3

I.2.1 Généralité sur les métaux lourds.....3

I.2.1.1 Définition.....3

I.2.1.2 Origine et sources d'émission des métaux lourds.....4

 I.2.1.2.1 Sources naturelles4

 I.2.1.2.2 Sources anthropiques.....4

I.2.1.3 Effets des métaux lourds4

 I.2.1.3.1 Sur la santé.....4

 I.2.1.3.2 Sur l'environnement.....5

 I.2.1.4 Réglementations et normes5

I.2.1.5 Généralités sur le métal étudié.....5

 I.2.1.5.1 Le Cadmium5

 I.2.1.5.2 Origine du cadmium6

 I.2.1.5.4 Toxicité du cadmium.....6

 I.2.1.5.5 les techniques d'analyses classiques du cadmium.....6

I.3 Les capteurs7

I.3.1 Généralités Les capteurs.....7

I.3.1.1 Définition et principe de fonctionnement.....7

I.3.1.2 Paramètres caractéristiques des capteurs8

 I.3.1.2.1 La stabilité8

Sommair

I.3.1.2.2 La sensibilité	8
I.3.1.2.3 La Sélectivité.....	8
I.3.1.2.4 Limite de détection.....	8
I.3.1.2.5 Temps de réponse.....	9
I.3.1.2.6 La répétabilité.....	9
I.3.1.2.7 La reproductibilité.....	9
I.3.1.3 Classification des capteurs.....	9
I.3.1.4 Capteurs électrochimiques.....	10
I.3.1.4.1 Capteurs Ampérométrique.....	10
I.3.1.4.2 Capteurs potentiométriques.....	11
I.3.1.4.3 Capteurs Conductimétriques.....	11
I.3.1.4.4 Capteurs impédimétriques.....	11
I.3.1.5 Classification selon différents types de récepteurs.....	11
I.4 Polymère à empreintes moléculaires	12
I.4.1 Généralité	12
I.4.2 Différentes approches de développement MIPs.....	14
I.4.2.1 Approche non covalente.....	14
I.4.2.2 Approche covalente.....	15
I.4.2.3 Approche semi covalente.....	15
I.4.3 Paramètres de synthèse des MIPs	15
I.4.3.1 Monomère fonctionnel.....	15
I.4.3.2 L'agent réticulant	16
I.4.3.3 Molécule cible.....	16
I.4.3.4 Solvant porogène.....	17
I.4.4 Méthode de préparation des MIPs.....	17
I.4.4.1 Polymérisation en masse	17
I.4.4.2 Polymérisation par précipitation.....	18
I.4.4.3 Polymérisation en émulsion	18
I.4.4.4 Polymérisation en suspension.....	18

Sommair

I.4.4.5 La méthode sol-gel	19
I.4.4.6 Électropolymérisation	19
I.4.5 Les avantages et les limite.....	20
I.5 Les polymères conducteurs.....	20
I.5.1 Généralité sur les polymères conducteurs électroniques.....	20
I.5.2 Choix de polymère.....	20
I.6 Polymère à empreintes ionique	21
I.6.1 Etat de l'art	21
Référence	

Chapitre II : partie expérimentale

II.1 Introduction	23
II.2 Techniques et dispositifs électrochimiques.....	23
II.2.1 Dispositifs.....	23
II.2.2 Réactifs	24
II.3 Techniques et méthodes de caractérisations.....	25
II.3.1 Méthode électrochimique	25
II.3.1.1 Voltammétrie cyclique :.....	25
II.3.1.2 La voltamétrie à ondes carrées SWV	26
II.3.2 Caractérisation physicochimique.....	27
II.3.2.1 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	27
II.4 Préparation de l'électrode	28
II.5 Elaboration des électrodes fonctionnalisées par électropolymérisation de(EDOT/Cd ²⁺).29	
II.5.1 Préparation de la matrice polymérique.....	29
II.5.2 Modification de l'électrode	29
II.5.3 Extraction des ions cadmium Cd (II) des IIPs.....	29

Sommair

II.6Détection.....	31
II.6.1 Préparation des échantillons	31
II.6.2 Incubation	31
Référence	

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	32
III.2 Électropolymérisation de l'IIP	32
III.3 Caractérisation des capteurs basés sur l'IIP et le NIP.....	34
III.3.1 Caractérisation physicochimique par FTIR.....	34
III.3.2 Caractérisation électrochimique.....	35
III.4 Effet des paramètres opératoire sur la détection du Cadmium.....	37
III.4.1 Effet du pH du milieu d'incubation (Acétate 0.1M)	37
III.4.2 Effet du rapport entre [EDOT] et [Cd ²⁺].....	39
III.4.3 Effet du temps d'extraction.....	40
III.4.4 Effet du temps d'incubation.....	41
III.5 Courbes d'étalonnage et caractéristiques analytiques	42
III.5.1 Performances analytiques.....	43
III.5.2 Courbe d'étalonnage et limite de détection.....	44
III.6 Facteur d'impression.....	46
Référence	
Conclusion et perspective	47

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. le principe de fonctionnement et les principales composantes d'un (bio) capteur ...	7
Figure I.2. Les types des capteurs.....	9
Figure I.3. Différents types de récepteurs utilisés pour fonctionnaliser les surfaces des Capteurs	11
Figure I.4. Représentation schématique du principe de la synthèse d'un polymère à empreintes moléculaires... ..	13
Figure I.5. Quelques exemples de polymères conjugués.....	20
Figure II.1. différentes appareils et électrodes utilisées	24
Figure II.2. (a) Rampe de potentiel (b) Voltamogramme Cyclique d'un couple redox.....	25
Figure II.3. Voltampérogramme cycliques: (a) système réversible, (b) système quasi-réversible, (c) système irréversible.....	26
Figure II.4. Balayage de potentiel et voltampérogramme typique de l'analyse SWV pour une réaction réversible	27
Figure II.5. lecture d'un spectre de spectroscopie IR... ..	28
Figure II.6. lavage de l'électrode.....	28
Figure II.7. synthèse et modification d'une électrode (IIP/Cd ²⁺)... ..	30
Figure II.8. processus de détection	31
Figure III.1. Mécanisme de L'électro polymérisation de L'EDOT.....	32
Figure III.2. Voltammogramme de l'électropolymérisation de l'EDOT sur la surface d'une électrode en platine en présence du cadmium.....	33
Figure III.3. les spectres FTIR du NIP /PEDOT (A), IIP / PEDOT avant extraction du Cd ²⁺ (B) et IIP/PEDOT après extraction du Cd ²⁺ (C).....	34
Figure III.4. Voltampérogramme cycliques pour différentes électrodes en présence de sonde redox de [Fe(CN) 6] ^{3-/-4}	36
Figure III.5. l'intensité du courant(B) de la détection de 10µg/l Cd ²⁺ en fonction de la valeur du pH(A) du tampon acétate.....	38

Figure III.6.la variation de l'intensité du courant de la détection de 10µg/l Cd ²⁺ en fonction du rapport entre EDOT et Cd ²⁺	39
Figure III.7. A) Histogrammes de variations de l'intensité du pic d'oxydation du cadmium en fonction du temps d'extraction. B) SWV de l'IIP avant et après extraction des ions cadmium	40
Figure III.8. la variation de l'intensité du courant de la détection de 10µg/l Cd ²⁺ en fonction du temps d'incubation.....	41
Figure III.9.Pics du SWV obtenus avec l'électrode en platine modifiée IIP (A) et NIP (B) en présence de concentrations croissantes de Cd(II) (de 0.5 à 75 µg/l) dans une solution d'acétate (0,1M ; pH 4,5).....	42
Figure III.10.le mécanisme réactionnel de fixation du Cd ²⁺ avec le poly (EDOT/IIP).....	43
Figure III.11.Courbes d'étalonnage obtenues avec deux électrodes en or modifiées(A) pour IIP et (B) pour NIP, en présence de concentrations croissantes du cadmium.....	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1.Paramètres de qualité de l'eau potable et de rejets liquide industriels... ..	25
Tableau I.2.LOD des ETM avec les techniques d'analyses classiques... ..	27
Tableau I.3.Les avantages et les limites des MIPs... ..	39
Tableau III.1.Variation des paramètres électrochimiques de courbes CV après chaque étape de Modification.....	37
Tableau III.2. Comparaison de performances analytiques de l'IIP/PEDOT/Pt à celles d'autres électrodes modifiées rapportés dans la littérature pour la détection du Cd ²⁺ (la limite de détection et le domaine de linéarité sont donnés en µg/l).....	45

Liste des abréviations

Symbole	significative
ETM	éléments à traces métalliques.
Hg	Mercure
Pb	Plomb
Cd	Cadmium
Cr	chrome
OMS	l'organisation mondiale de la santé
FAO	l'organisation conjointe agroalimentaire et agricole
EPA	l'agence américaine de protection de l'environnement
SAA	electrothermalatomic absorption spectrometry
ELL	l'extraction liquide-liquide
MEG	single drop microextraction
SAASPE	multi-element flameatomic absorption spectrometry
SMPCI	inductively coupled plasma mass spectrometry
SAAGH	hydride generation atomic absorption spectrometry
ADN	acide désoxyribonucléique
MIPs	polymères à empreintes moléculaires
NIP	Un polymère conducteur non imprimé
EIS	La spectroscopie d'impédance électrochimiques
IIPs	polmères à empreintes ioniques
GMA	le méthacrylate de glycidyle
MAA	le méthacrylate de méthyle
PNIPAM	le N-isopropylacrylamide
PPy	le pyrrole

TFMAA	l'acide trifluorométhylacrilique
1-VI	le 1-vinylimidazole
4-VPY	le 4-vinylpyridine
2-VPY	le 2-vinylpyridine
HEMA	le 2-hydroxyéthylméthacrylate
CS	le chitosane
SCE	l'électrode au calomel saturé
PT	électrodes en platine
PCs	Les polymères conducteurs
EDOT	le 3,4-éthylènedioxythiophène
PEDOT	poly (3, 4-éthylènedioxythiophène)
Cu	cuivre
FE	fer
Co	cobalt
CPE	électrode en pâte de carbone
GCE	électrode de carbone vitreux
CV	la voltamétrie cyclique
SWV	la voltamétrie à onde carrée
FTIR	La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
DPV	la voltampérométrie à différentiel pulsé
SPE	microélectrodes sérigraphiées
PH	potentiel hydrogène
HCL	acide chlorhydrique
NaOH	la soude
FM	monomère fonctionnel
LiClO ₄	Perchlorate de lithium
If	le courant faradique

Ic	le courant capacitif
EDTA	acide Éthylène-diamine-tétra-acétique
Ipa	le pic anodique
Ipc	Le pic cathodique
Log	logarithme
LOD	limite de détection
LOQ	limite de quantification
IF	facteur d'impression
Unité	significative
ppm	partie par million
ppb	partie par billion
g	gramme
mA	milliampère
Cm	centimètre
E	potentiel
I	intensité du courant
V	volt
s	second
Min	minute
µg	microgramme
µA	microampère
mM	milli molaire



Introduction générale



La présence croissante des contaminants dans les eaux environnementales est un problème alarmant qui se pose de nos jours, non seulement en raison de leurs effets nocifs sur l'environnement, mais aussi en raison de leur risque pour la santé humaine [1].

Parmi les polluants organiques et inorganiques, les métaux lourds sont considérés comme les plus dangereux même s'ils sont le plus souvent présents à l'état de trace et ce, en raison de leur caractère hautement toxique et cancérigène et leur nature non dégradable et persistante. Ils ne peuvent pas être métabolisés par le corps et s'accumulent dans les organismes vivants causant diverses maladies et troubles comme le cancer, les dommages des organes fonctionnels et du système nerveux, et dans les cas extrêmes, la mort. Les métaux lourds toxiques particulièrement préoccupants sont le plomb, le chrome, le cadmium, le mercure, l'arsenic, le nickel, le cuivre et le zinc [2].

Devant cette situation critique et la prise de conscience collective, des efforts considérables ont été fournis au cours des dernières décennies pour répondre aux préoccupations sanitaires et environnementales liées à la contamination des eaux.

Plusieurs techniques analytiques d'une sensibilité élevée sont généralement utilisées pour la détection des éléments traces métalliques (chromatographie, résonance magnétique nucléaire (RMN), spectrométrie de masse (MS), etc.). Et Malgré leur sensibilité, sélectivité et précision élevées, la plupart de ces méthodes coûtent chères, et exigent des volumes d'échantillons importants sans oublier le recours à plusieurs étapes de filtration [3].

Parmi les dispositifs capables de répondre à cette demande, différents capteurs sont utilisés pour la détection voire la quantification d'un phénomène physique, biologique ou même chimique dans un signal mesurable et directement utilisable par l'homme. Les capteurs électrochimiques sont une alternative prometteuse de par leur simplicité, leur sensibilité, leur facilité de mise en œuvre et leurs coûts de mesure généralement faible.

En raison de la nécessité de surmonter ces limitations, une alternative a été développée qui consiste à utiliser des polymères à empreinte moléculaire (MIPs) .Les Polymères à empreintes Moléculaires (MIPs) également appelés « Récepteurs mimétiques » sont des matériaux synthétiques qui imitent le comportement des récepteurs naturels. Ils présentent plusieurs avantages par rapport à leurs homologues biologiques (Anticorps, Enzymes) parmi lesquels on peut citer : un faible coût, une très bonne stabilité thermique, chimique et de stockage, une facilité de préparation, une possibilité de recyclage [4].

Les polymères conducteurs tels que le poly-(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ont un potentiel élevé en tant que matériaux d'électrode pour dispositifs de stockage d'énergie à haute performance en raison de leur faible coût, de leur faible poids, haute stabilité électrochimique et réversibilité ainsi leur conductivité élevée [5].

L'objectif de ce travail est la mise en œuvre d'une étude expérimentale et théorique de capteurs pour l'analyse de la pollution aquatique par le cadmium. Les recherches sont axées sur le développement des capteurs électrochimiques pour une détection spécifique et sensible du Cd^{2+} préparé à base de polymère imprimé ionique

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous abordons en premier lieu les problématiques environnementales et sanitaires liées aux métaux lourds, avant de présenter des généralités sur les capteurs d'une manière générale, notamment, les capteurs électrochimiques, avec une attention particulière MIPs comme récepteur, en précisons l'importance et le rôle des polymères conducteurs, fait de leur excellente conductivité électrique.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des produits chimiques utilisés dans ce travail, des procédures de préparation des électrodes et des solutions impliquées dans la formation des polymères à empreinte ionique (IIP) et non imprimé (NIP), ainsi que les méthodes de caractérisations électrochimiques employées sont détaillées.

Le troisième chapitre est dédié aux résultats et discussion d'électropolymérisation, d'extraction et de la détection du cadmium, en utilisant un capteur électrochimique, afin d'optimiser la synthèse ainsi que les propriétés des couches de détection à base de polymères conducteurs à empreinte ionique.

- [1] KADARI, Mohamed, et al. Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants. 2016. Thèse de doctorat.
- [2] CHEN, Yongjia, ZHANG, Dongtang, WANG, Dumei, et al. A carbon-supported BiSn nanoparticles based novel sensor for sensitive electrochemical determination of Cd (II) ions. *Talanta*, 2019, vol. 202, p. 27-33.
- [3] ZOUAOUI, Fares. Modélisation et optimisation des biocapteurs utilisés dans l'analyse environnementale. 2020. Thèse de doctorat. Université de Lyon.
- [4] SCHOETZ, Theresa, DE LEON, C. Ponce, BUND, Andreas, et al. Electro-polymerisation and characterisation of PEDOT in Lewis basic, neutral and acidic EMImCl-AlCl₃ ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 263, p. 176-183.
- [5] MOKADEM, Zakaria, SAIDI-BESBES, Salima, LEBAZ, Noureddine, et al. Magnetic monolithic polymers prepared from high internal phase emulsions and Fe₃O₄ triazole-functionalized nanoparticles for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ removal. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, vol. 155, p. 104693.
-



Chapitre I
Étude bibliographique



I.1 Introduction

Ce premier chapitre est consacré, en premier lieu, à la présentation des notions et des problèmes liés aux métaux lourds au niveau environnemental et sanitaire, avec une attention particulière au cadmium. En second lieu, sont exposées des généralités sur les capteurs électrochimiques, leurs principaux modes de transduction et les différents types de bio récepteurs. Dans le même contexte des rappels sur les polymères conducteurs sont présentées. Ces polymères peuvent former des complexes avec les ions métalliques, ce qui rend possible leur utilisation en tant que modificateur d'électrodes.

I.2 Problématique environnementale

I.2.1 Généralité sur les métaux lourds

I.2.1.1 Définition

Le terme « métal lourd » est un mot générique pour tout élément chimique métallique qui a une densité élevée [1]. Il est à noter que dans la littérature le terme « métaux lourds » est souvent utilisé comme synonyme des ETM (éléments traces métalliques)[2]. Les métaux lourds sont des éléments ayant un poids atomique compris entre 63.5 et 200.6 Kg et une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm³ [3]. Il y a environ 40 éléments qui entrent dans cette catégorie. Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [4]. Ces métaux sont toxiques en cas d'exposition :

- A une dose importante (toxicité aiguë) ;
- A une dose plus faible pendant une longue période (accumulation dans les tissus, toxicité chronique)[5].

Les métaux lourds sont capables de s'accumuler dans les matrices biologiques et d'être toxiques pour les êtres vivants à des concentrations assez faibles (0.01 % de la matière sèche)[2] et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement [6]. Ils sont classés comme polluants environnementaux car ils ont des effets toxiques sur les organismes vivants, y compris les animaux, les humains et les plantes [7]. Parmi les métaux lourds, nous en citerons : le Mercure, le Plomb, le Cadmium, le Cuivre, l'Arsenic, le Nickel, le Zinc, le Cobalt et le Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure [4].

I.2.1.2 Origine et sources d'émission des métaux lourds

I.2.1.2.2 Sources naturelles

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface [4]. Ils proviennent aussi des événements naturels d'évolution géologique comme les activités volcanique, tremblements de terre, érosion, le transport d'aérosols ...etc[1].

I.2.1.2.2 Sources anthropiques

Désignent toute pollution par les métaux lourds découlant de l'activité humaine [8]. Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, et l'industrie métallurgique et sidérurgique [4]. Nous avons donc plusieurs sources possibles telles que : la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, la production de verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, ...etc. La circulation routière génère aussi la pollution par le plomb et par le zinc [6].

I.2.1.3 Effets des métaux lourds

I.2.1.3.1 Sur la santé

Les métaux lourds deviennent une préoccupation majeure en termes de santé publique [9]. Ils peuvent inactiver les protéines et diverses enzymes du corps humain. Ils peuvent également s'enrichir dans certains organes du corps humain en raison de leur haute stabilité et tendance à la bioaccumulation [10]. Ils peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique, ensuite, ils s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques. [8] Les symptômes d'une exposition à ces métaux toxiques comprennent l'hypertension, les troubles de la parole, la fatigue, les troubles du sommeil, le comportement agressif, la mauvaise concentration, l'irritabilité, la dépression, les réactions allergiques accrues, les maladies auto-immunes, l'occlusion vasculaire et la perte de mémoire [1].

I.2.1.3.2 Sur l'environnement

La présence de métaux affecte depuis longtemps les écosystèmes. En particulier, ils diminuent leur productivité et leur biodiversité et ont une action toxique sur les organismes aquatiques [11]. A de faibles concentrations ils inhibent la photosynthèse et la croissance du

phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés [8]. De même, les transformations physico-chimiques et les processus métaboliques complexes de la biocénose peuvent aussi affecter leur biodisponibilité [11].

I.2.1.4 Réglementations et normes

Les normes sont définies comme des critères de qualité à respecter et qui sont les seuils à ne pas dépasser. Les teneurs maximales en quelque ETM dans l'eau potable de rejets d'effluents liquide industriels sont présentées dans le **tableau I.1** :

Tableau I.1 : Paramètres de qualité de l'eau potable et de rejets liquide industriels [12-8]

ETM	Eaux potables	Eaux de rejets industrielles
Hg	6.0 µg/l	0.01 mg/l
Pb	10 µg/l	0.50 mg/l
Cd	3.0 µg/l	0.20 mg/l
Cr	50 µg/l	0.50 mg/l

I.2.1.5 Généralités sur le métal étudié

I.2.1.5.1 Le Cadmium :

Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin AF Pontin, C'est un élément chimique de symbole Cd, de numéro atomique 48 et de symbole Cd. Il appartient au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev et a une masse atomique d'environ 112,4 g/mol [5].

I.2.1.5.2 Origine du cadmium

Le cadmium est un minerai rare. Il est obtenu comme sous-produit de l'industrie métallurgique du zinc, sous forme de sulfure de cadmium en association avec du sulfure de zinc, mais également du plomb, du cuivre ou des phosphates, aussi bien lors de l'extraction, que de la fonte ou du raffinage de ces minerais [4]. Il provient aussi de la nourriture comme les fruits de mer, les abats, certaines céréales (riz, blé), les champignons et les légumes et dans

une moindre mesure, dans le poisson, les fruits et la viande [5]. La bioaccumulation du cadmium se fait principalement au sein des espèces végétales. Sa demi-vie biologique dans le corps humain est de 10 à 30 ans, rendant la contamination chronique d'autant plus dangereuse que son évacuation est extrêmement longue [8].

I.2.1.5.4 Toxicité du cadmium

La toxicité du cadmium est connue. Il est Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques). En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [8]. Il est absorbé par les algues et les poissons [4]. Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium [8]. Le cadmium et ses sels sont à la fois des irritants et des toxiques systémiques [4]. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension artérielle [3]. Les effets toxiques du Cd ne sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux.

I.2.1.5.5 Les techniques d'analyses classiques du cadmium

Plusieurs organisations internationales telles que l'organisation mondiale de la santé (OMS), l'organisation conjointe agroalimentaire et agricole (FAO), l'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) et l'union européenne ont établies des méthodes normées pour la surveillance, détection et quantification des métaux lourds dans l'environnement aquatique. Des méthodes hautement sensibles et sélectives sont nécessaires pour la détermination de traces (ppm, ppb) des ions toxiques de métaux lourds dans les échantillons environnementaux, biologiques et alimentaires [1].

Citant à titre d'exemple, la spectroscopie d'absorption atomique et/ou électrochimique (flammeatomic absorption spectrometry et / ou electrothermalatomic absorption spectrometry)(SAA)[13-14], l'extraction liquide-liquide(ELL)[15], la micro-extraction sur une goutte (single drop microextraction)(MEG)[16], la spectrométrie d'absorption atomique séquentielle à plusieurs éléments (sequential multi-element flameatomic absorption spectrometry)(SAASPE)[17]. La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (inductively coupled plasma mass spectrometry)(SMPCI)[18] et la spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrures (hydride generation atomic absorption spectrometry)(SAAGH)[19].

Tableau I.2 : Limite de détection(LOD) du cadmium avec les techniques d'analyses classiques

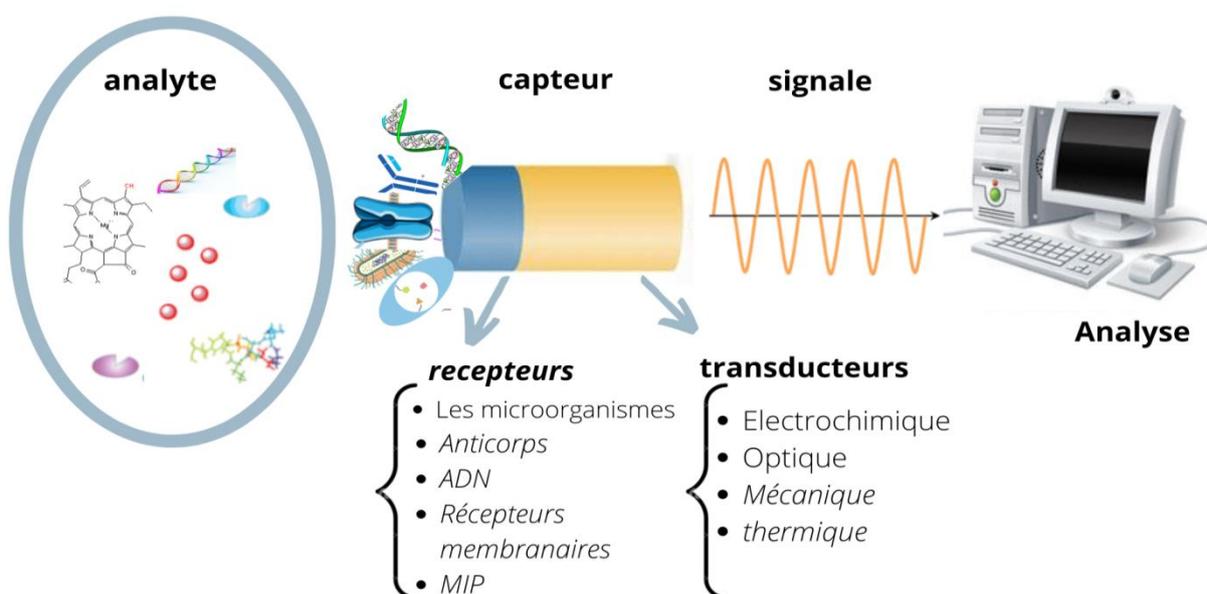
Technique d'analyse	SAA	ELL	MEG	SAASPE	SMPCI	SAAGH
Limite de détection(LOD)	0.19µg/L	0.2 µg/L	0.52 µg/L	0.077 µg/L	0.2 µg/L	0.19 µg/L

I.3 Les Capteurs

I.3.1 Généralités

I.3.1.1 Définition et principe de fonctionnement

Un capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée le mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant [20]. Ce dispositif est basé sur l'accouplement spatial direct d'un composé biologiquement actif immobilisé, appelé "récepteur" ou "élément de reconnaissance", avec un transducteur qui agit en tant que détecteur et un amplificateur électronique [21]. La **figure I.1** Présente le principe de fonctionnement et les principales composantes d'un capteur électrochimique.



La figure I.1: le principe de fonctionnement et les principales composantes d'un capteur

I.3.1.2 Paramètres caractéristiques des capteurs

Pour évaluer les performances des capteurs, différentes grandeurs expérimentales ont été utilisés tels que :

I.3.1.2.1 La stabilité :

La stabilité qualifie la capacité d'un capteur à conserver ses performances pendant une longue durée.

I.3.1.2.2 La sensibilité :

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer

I.3.1.2.3 Sélectivité :

La capacité du capteur à détecter et quantifier un seul composant chimique ou une famille de composants chimiques, en présence d'autre interférent dans la même mesure.

I.3.1.2.4 Limite de détection :

C'est la petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée. Elle peut être calculée par la relation suivante :

$$LOD = 3 S_a/b$$

(S_a) et (b) étant respectivement l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite d'étalonnage. Le facteur multiplicateur 3 correspond à un risque de 0,13 % de conclure à la présence de la substance recherchée alors qu'elle est absente [22].

I.3.1.2.5 Temps de réponse :

Il correspond au temps nécessaire pour que le capteur délivre une certaine proportion de la pleine amplitude du signal.

I.3.1.2.6 La répétabilité

Correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesure successifs, d'une même grandeur, effectués avec la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure, dans le même laboratoire, et à des intervalles de temps assez courts.

I.3.1.2.7 La reproductibilité

La reproductibilité est la capacité d'un biocapteur à produire la même réponse pour des configurations expérimentales répétées.

I.3.1.2.8 le facteur d'impression

Il peut être déterminé à l'aide de l'équation :

$$IF = \Delta I(IIP) / \Delta I(NIP)$$

Où ($\Delta I-IIP$) est la différence de courant d'oxydation se produisant au capteur à base de (IIP) et ($\Delta I-NIP$) est la différence de courant d'oxydation se produisant au Capteur à base de (NIP) [23].

I.3.1.3 Classification des capteurs

Les capteurs peuvent être classés en plusieurs types selon la nature du transducteur mis en jeu. Ils sont généralement divisés en quatre grandes catégories comme le montre la Figure I.2 [20].

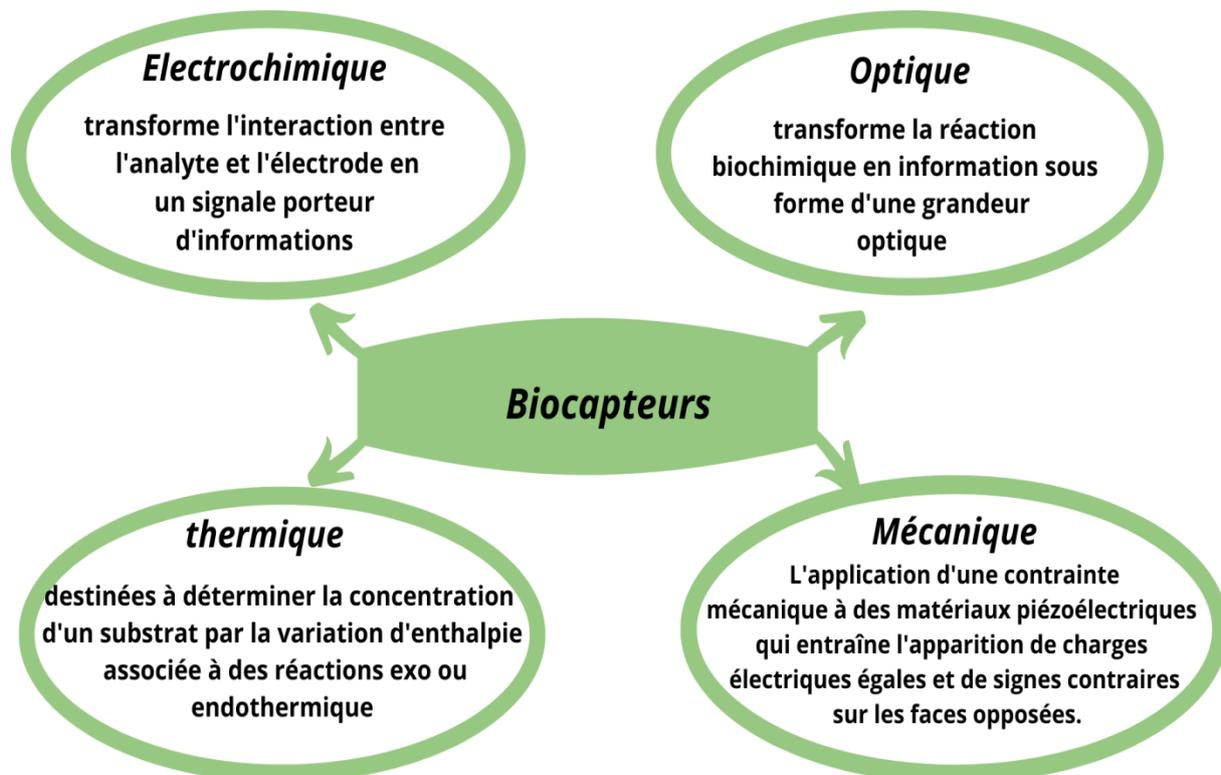


Figure I.2. : Les types des capteurs

Dans cette section, nous décrivons, plus particulièrement, les capteurs à transduction électrochimique qui font l'objectif de ce travail.

I.3.1.4 Capteurs électrochimiques

Il existe quatre principaux types de capteurs électrochimiques qui sont classés selon leurs principes de fonctionnement

I.3.1.4.1 Capteurs Ampérométrique :

Ces transducteurs mesurent le courant généré à un potentiel constant par une réaction de type oxydoréduction. Le facteur important pouvant influencer le fonctionnement du biocapteur ampérométrique est le transfert d'électrons entre la molécule catalytique et la surface de l'électrode [24]. Ces capteurs présentent une rapidité supérieure et une sensibilité comparable au capteur potentiométrique, Il est à noter que la sélectivité de ces dispositifs est gouvernée par le potentiel redox des espèces électroactives présentes dans le milieu d'analyse. [12].

I.3.1.4.2 Capteurs potentiométriques :

Ils sont basés sur la mesure du potentiel d'une électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Le composé biologique fixé est le plus souvent une enzyme mais peut également être une cellule entière. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser [25]. Ce type de capteurs couvre une large gamme de concentrations, mais reste néanmoins très peu sensibles à de faibles variations. Ils sont souvent conçus par une association d'une enzyme et d'une électrode sélective ionique [26].

I.3.1.4.3 Capteurs Conductimétriques :

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative à l'ampérométrie et à la potentiométrie [27]. Les capteurs conductimétriques consistent en deux électrodes de platine ou d'or de faibles dimensions entre lesquelles l'élément biologique est immobilisé. Le produit de la réaction enzymatique engendre une variation de la conductivité entre les électrodes, ce qui permet d'enregistrer le signal [28].

I.3.1.4.4 Capteurs impédimétriques :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique permettant d'étudier sensiblement une grande variété de propriétés chimiques et physiques [29]. Le principe de ce type de capteur électrochimique repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance. Cette technique permet de contrôler le processus de transfert de charge à l'interface électrode /électrolyte [30].

I.3.1.5 Classification selon différents types de récepteurs

Le choix du matériel utilisé comme récepteur dépend de plusieurs critères, comme sa spécificité, sa stabilité et la nature des substances chimiques ou biologiques à analyser [12]. Différents types de récepteurs peuvent être utilisés pour fonctionnaliser les surfaces des capteurs chimiques, comme le montre la Figure I.3 :

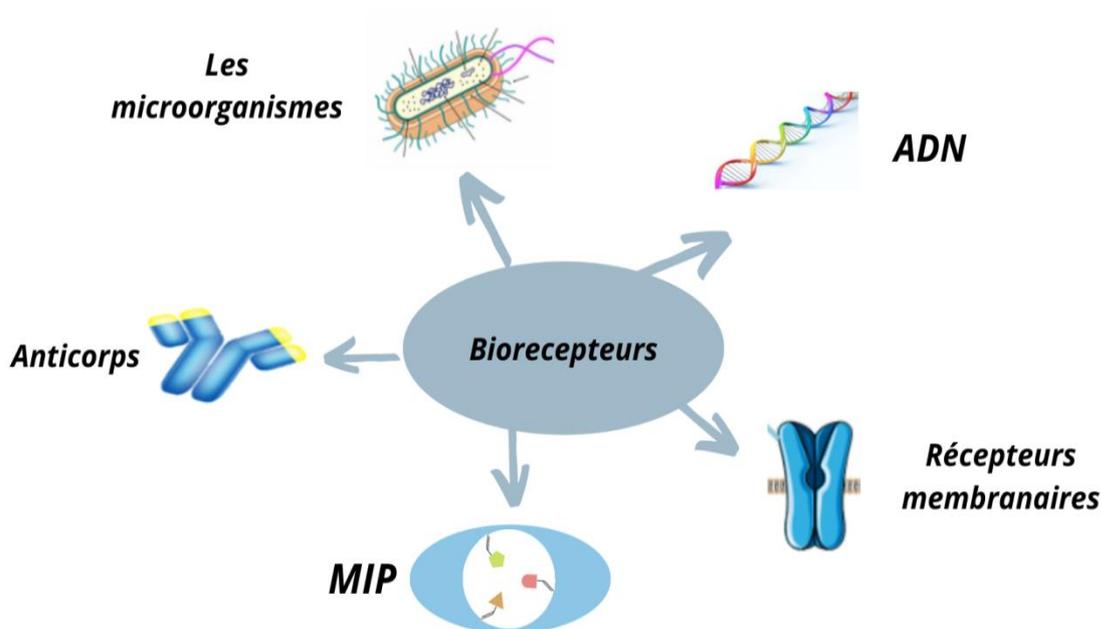


Figure I.3 : Différents types de récepteurs utilisés pour fonctionnaliser les surfaces des capteurs

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à définir les polymères à empreinte moléculaire en tant que récepteurs biomimétiques utilisés pour la fabrication des capteurs développés au cours de ce mémoire.

I.4 Polymère à empreintes moléculaires

I.4.1 Généralités :

La notion de polymère à empreinte moléculaire a été mise en évidence pour la première fois en 1931. Lorsque M.V.Polyakov travailla sur la mise au point de matrices de silice poreuses pour des applications de chromatographie, il découvrit l'effet d'impression, c'est à dire la formation d'une empreinte laissée par une molécule dite « template » (en l'occurrence du benzène, du toluène ou du xylène) dans un matériau synthétique (dans son cas, les particules de silice [31]. En 1949, Dickey a repris la méthodologie de synthèse et a réussi à obtenir un polymère sélectif du méthyle orange. Il renomme cette technique par « Adsorption spécifique », mentionnée, par la suite, par le nom « d'empreinte moléculaire » donnant naissance ainsi à des récepteurs synthétiques. Plus tard, l'intérêt pour ces propriétés particulières va continuer à s'accroître, permettant ainsi d'optimiser le processus de synthèse [32].

Les polymères à empreintes vont alors connaître un intérêt croissant en particulier depuis les années 1990. Cette hausse des publications est expliquée par la recherche de nouveaux moyens d'extraction et de détection spécifique et efficace, face à de nouveaux défis environnementaux, ainsi qu'à l'apparition de moyens technologiques qui permettent leur intégration dans des systèmes de détection comme les capteurs.

Les Polymères à empreintes moléculaires (MIPs) ou ionique (IIPs) également appelés « Récepteurs mimétiques » sont des matériaux synthétiques conçus pour présenter une forte affinité pour une molécule précise, appelée cible, et permettre ainsi sa reconnaissance spécifique [33].

Leur fonctionnement repose sur le principe de l'impression moléculaire. Ce dernier est basé sur la co-polymérisation activée par un initiateur au sein d'un solvant porogène, de monomères fonctionnels et d'un agent réticulant en présence de la molécule cible (ou d'un analogue) qui joue alors le rôle de molécule template. La formation du complexe de pré polymérisation est la première étape pour la préparation des MIPs. Après la polymérisation, les groupes de polymères fonctionnels sont maintenus en position. La dernière étape consiste alors à extraire les molécules cibles du polymère. Les molécules de matrice sont extraites électrochimiquement ou chimiquement en cassant les interactions entre le template et les polymères. En conséquence, des matériaux polymères synthétiques avec des sites de reconnaissance spécifiques complémentaires en forme, taille et groupes fonctionnels à la

molécule cible sont formés, impliquant un mécanisme d'interaction basé sur la reconnaissance moléculaire [34].

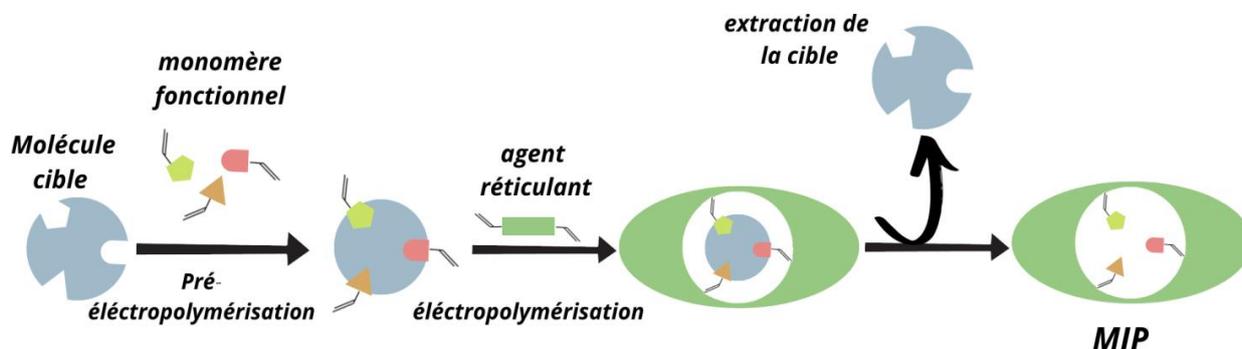


Figure I.4: Représentation schématique du principe de la synthèse d'un polymère à empreintes moléculaires.

I.4.2 Différentes approches pour développer les MIPs

La préparation des polymères à empreintes moléculaires peut se faire suivant trois Approches :

I.4.2.1 Approche non covalente

Au début des années 1980, une approche non covalente a été introduite et reste la méthode de synthèse la plus courante en raison de ses avantages inhérents, y compris la stratégie de synthèse plus simple et la grande variété des monomères fonctionnels disponibles dans le commerce [35]. Cette approche est similaire au processus naturel où la plupart des interactions des biomolécules sont de type non covalent. Son principe repose sur l'établissement des liaisons de type hydrogène ou liaisons de Van der Waals, ionique ou hydrophobe entre le monomère fonctionnel et la molécule cible pendant la polymérisation, mais aussi lors de la phase de reconnaissance [24]. Les interactions entre la molécule cible et le monomère réticulant lors de la reconnaissance sont de même type que lors de la polymérisation [12].

I.4.2.2 Approche covalente

L'approche covalente a été développée par G. Wulff [30]. Elle nécessite le couplage de la molécule cible avec un monomère fonctionnel. Après la polymérisation, la cible est extraite par rupture de la liaison covalente formée avec le réseau polymère [38]. Dans cette approche, la reconnaissance de la molécule cible se fait par rétablissement de ces liaisons covalentes avec le monomère fonctionnel [37]. L'avantage majeur de cette technique réside dans la formation des sites de reconnaissance homogènes en raison de la stabilité des liaisons covalentes tout en évitant les interactions faibles et non spécifiques avec le solvant [26].

I.4.2.3 Approche semi-covalente :

Des méthodes ont été développées en combinant les avantages de l'approche par les liaisons covalentes permettant la fixation spécifique des sites d'association, avec ceux de l'approche via les interactions non covalentes permettant la reconnaissance de la molécule empreinte de façon sélective et plus rapide [37]. Cette approche, permettant la création des cavités spécifiques et uniformes lors de l'étape de polymérisation et la recapture des molécules ciblées sans les contraintes cinétiques qui existent parfois dans les modes covalents. L'impression semi-covalente assure un emplacement très bien défini des sites de reconnaissance dans un MIP. C'est-à-dire que ces sites ne se rencontrent que dans les cavités moléculaires imprimées ou sur la surface MIP [38]. Il y a deux principales méthodes pour l'approche semi-covalente :

- L'interaction directe entre la cible et le monomère par une liaison facilement hydrolysable de type ester ou amide ;
- A l'aide d'un espaceur entre la cible et le monomère fonctionnel [36].

I.4.3 Paramètres de synthèse des MIPs :

I.4.3.1 Monomère fonctionnel

Les monomères fonctionnels sont des composés essentiels pour l'élaboration des MIPs puisqu'ils sont responsables des interactions spécifiques au sein des cavités empreintes qui permettront de reconnaître la molécule cible [33]. La sélection d'un monomère fonctionnel approprié est une étape essentielle pour la construction réussie de MIP avec l'affinité et la sélectivité souhaitées choisies en fonction des propriétés physico-chimiques du modèle utilisé pour déterminer les interactions impliquées [39-21] pouvant interagir avec les templates grâce

à leurs groupes fonctionnels. A titre d'exemple, les groupements fonctionnels basiques d'un template tendent à interagir avec des monomères portant des groupements acides. Les monomères fonctionnels fréquemment utilisés sont le méthacrylate de glycidyle (GMA) et le méthacrylate de méthyle (MAA) [40], le N-isopropylacrylamide (PNIPAM) [41], le pyrrole (PPy) [42], l'acide trifluorométhylacrilique (TFMAA), le 1-vinylimidazole (1-VI), le 4-vinylpyridine (4-VPY), le 2-vinylpyridine (2-VPY), l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acrylamide, le 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) [43] et le chitosane (CS) [44-45].

I.4.3.2 L'agent réticulant

Les agents réticulant sont les poutres de l'édifice basé sur la molécule cible et les monomères fonctionnels. Ils assurent la stabilité du réseau afin de maintenir stable les cavités formées qui sont spécifiques de la cible [33]. La densité du réticulant doit être optimisée pour chaque polymère. C'est en effet elle qui conditionne la sélectivité du MIP [12]. L'agent de réticulation permet donc:

- Un contrôle précis de l'impression du template.
- D'apporter des interactions complémentaires avec la cible.
- La stabilité mécanique des empreintes obtenues et du polymère.
- La formation d'une matrice rigide [46].

La nature de l'agent réticulant peut potentiellement diminuer ou accroître le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un polymère [33].

I.4.3.3 Molécule cible

La molécule cible est au cœur de la synthèse des polymères à empreintes. Elle est bien évidemment choisie en fonction de son intérêt et de la difficulté à l'extraire, à la détecter, ou à la quantifier dans des matrices complexes [33]. Ce template doit former avec le monomère le plus grand nombre de sites spécifiques. Le succès des MIPs est déterminé par la capacité du template à établir des liens avec le monomère fonctionnel [47].

I.4.3.4 Solvant porogène

Le solvant, joue également un rôle très important dans la préparation des polymères à empreintes [33]. La sélectivité dans les MIPs dépend d'une porosité particulière. Le solvant porogène a tendance à former des pores et des matériaux avec des surfaces spécifiques plus importantes [48-49]. L'utilisation d'un solvant protique polaire peut perturber les interactions non covalentes entre le template et le monomère fonctionnel [12]. Pour choisir le solvant adapté, il existe quelques critères :

- Les différents constituants du mélange doivent être solubles dans le solvant ;
- Le solvant doit produire des pores relativement larges pour permettre à la molécule cible de pénétrer et d'être relarguée du polymère ;
- Le solvant doit avoir une faible polarité pour ne pas provoquer d'interférences pendant la formation du complexe entre les molécules à imprimer et les monomères [50].

I.4.4 Méthode de préparation des MIPs

Plusieurs méthodes de polymérisation ont été développées pour accéder à des polymères à empreintes moléculaires ayant des propriétés spécifiques. On dénombre dans la littérature des techniques diverses comme la polymérisation en masse, par précipitation, en émulsion, en suspension ou d'autres méthodes spécifiques pour l'obtention de gels. Selon l'application finale, le polymère pourra être sous une forme précise : particules, sphériques ou non sphériques, microfilms, nanofilms...etc.

I.4.4.1 Polymérisation en masse

L'expression largement utilisée de « polymérisation en masse » est quelque peu usurpée puisqu'un solvant porogène est couramment utilisé pour la synthèse des MIPs. La terminologie correcte devrait donc être « polymérisation en solution ». Toutefois, étant donné que les quantités de solvant sont suffisamment petites pour conduire à des matériaux massifs, cette procédure est classiquement nommée « polymérisation en masse » [36]. Cette méthode est de loin la plus populaire, présente de nombreuses propriétés intéressantes, notamment pour les nouveaux arrivants. En effet, elle est rapide et simple dans son exécution pratique et ne nécessite pas de compétences particulières de l'opérateur ni d'instrumentation sophistiquée [39]. Elle consiste à mélanger tous les composés : complexe de pré-polymérisation, agent réticulant, initiateur radicalaire et solvant puis d'initier la polymérisation par voie thermique ou photochimique. Un bloc de polymère est obtenu, qui est ensuite broyé et tamisé pour obtenir des particules dont la taille varie généralement de 20 à 50 μm . Les principaux

désavantages de cette technique sont l'hétérogénéité de taille et de forme des particules qui peut en résulter, ainsi que la perte d'une grande partie du polymère lors de l'étape de tamisage [51].

I.4.4.2 Polymérisation par précipitation

La polymérisation par précipitation est une technique qui a été introduite par Ye et Mobash. Les éléments de polymérisation sont dissous dans un solvant organique et sont additionnés lentement dans une grande quantité de solvant non miscible. Les particules insolubles, précipitent dans le milieu donnant des particules moyenne de l'ordre du micromètre (0,3-10 μm)[52]. Cette technique a été rapportée dans les tests de compétition basés sur MIP et l'électro chromatographie capillaire, mais ce n'est que récemment que des travaux ont été publiés, dans lesquels il est clairement démontré que la polymérisation par précipitation peut être une technique potentiellement fructueuse pour préparer les billes à empreinte moléculaire de qualité chromatographique [53].

I.4.4.3 Polymérisation en émulsion

Le principe de la polymérisation en émulsion ou en mini-émulsion consiste à mélanger dans un premier temps, le monomère, l'agent de réticulation et l'initiateur de radicaux constituant la phase organique. Dans un second temps, une solution aqueuse de tensioactif est ajoutée à la phase organique. Une émulsion « huile dans eau » est obtenue après agitation mécanique très rapide, puis le mélange est polymérisé [54].

I.4.4.4 Polymérisation en suspension

La méthode par suspension a été rapportée par Mayes et Mobash, qui permet de synthétiser des particules par initiation photochimique ou thermique. Le gabarit, les monomères et l'initiateur sont mis en suspension dans un solvant perfluoré afin de permettre la dispersion des particules formées. Ce processus permet d'éviter la formation d'un bloc dans le cas de la polymérisation en masse. La taille moyenne des particules est comprise entre 5 et 50 μm [52]. Bien que des microsphères à empreinte moléculaire régulières aient été préparées et que d'excellentes performances chromatographiques aient été obtenues à partir de billes de polymère produites par l'utilisation de ces méthodes et que la sélectivité soit bonne même à des débits élevés, malheureusement, le solvant perfluoro carbone spécialisé et le tensioactif fluoré imposent des limites à l'applicabilité et à l'aspect pratique de cette méthode [53].

Méthode sol-gel :

Le procédé sol-gel est un procédé de synthèse de matériaux oxydés, dans lequel le sol est réalisé par hydrolyse en phase liquide, qui est ensuite transformée en gel. En utilisant le procédé sol-gel, un produit peut être produit avec un degré de pureté élevé et un produit uniformément mélangé peut être produit lorsque plus de deux réactifs sont utilisés. De plus, le produit peut être synthétisé à des températures relativement basses en utilisant le procédé sol-gel [55].

Électropolymérisation

La polymérisation électrochimique, également appelée électropolymérisation, est une méthode de préparation de films polymères sous l'influence d'un champ électrique. Elle est basée sur le dépôt d'un polymère sur la surface d'un matériau d'électrode solide ou d'un nanomatériau. Cela se produit par un mécanisme communément accepté impliquant la formation de radicaux cationiques par l'oxydation du monomère sur le matériau d'électrode solide [56].

Dans l'électropolymérisation des MIPs, une électrode ou un substrat de support est recouvert d'un film polymère MIP conducteur en présence d'un gabarit d'intérêt. Une configuration expérimentale typique à trois électrodes pour l'électropolymérisation consiste en une électrode de travail, qui est recouverte d'un film MIP, une électrode de référence, généralement l'électrode Ag / AgCl ou l'électrode au calomel saturé (SCE), et une contre-électrode (Pt ou Ni). Pour le chargement du MIP, la configuration est remplie d'une solution d'impression, qui contient un électrolyte de support. Ensuite, le champ électrique appliqué au film polymère permet l'incorporation basée sur la diffusion de contre-ions du MIP chargés [57].

Pour notre application, l'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

- L'absence de catalyseur (méthode propre).
- Le greffage direct de polyéthylènedioxythiophène sur un substrat.
- Le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse [37].

I.4.5 Les avantages et les limite des MIPs

Les avantages et limitations des MIPs comparés aux éléments de reconnaissance d'origine naturelle sont résumés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 Les avantages et les limites des MIPs [12-36-40]

Les avantages	Les limites
<ul style="list-style-type: none"> • Une bonne résistance physique, une bonne robustesse, • Une bonne résistance à la pression et à la température • Forte affinité et sélectivité • Réutilisable • Facilité de préparation, faible coût, temps de préparation court • Préparation reproductible • Possibilité de stockage long 	<ul style="list-style-type: none"> • Répartition hétérogène des sites de • Reconnaissance (dans l'approche non-covalente notamment) • Nécessité d'une quantité non-négligeable de cible lors de la préparation • L'affinité dépend fortement du milieu de Mesure

I.5.2 Les polymères à empreinte ionique

Semblable à l'approche des polymères à empreinte moléculaire (MIP), la technique du polymère à empreinte ionique (IIP) est une méthode intelligente; c'est la tendance aujourd'hui dans le domaine des bio/chimio-capteur [21]. Le principe de l'IIP est de créer une matrice avec des cavités spécifiques ayant la même forme et la même taille que l'ion cible appelé «sites imprimés», en utilisant des polymères conducteurs [22].

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques, quoique, la voie électrochimique est la plus favorisée pour ses conditions douces. Néanmoins, certains polymères sont accessibles seulement par voie chimique [60].

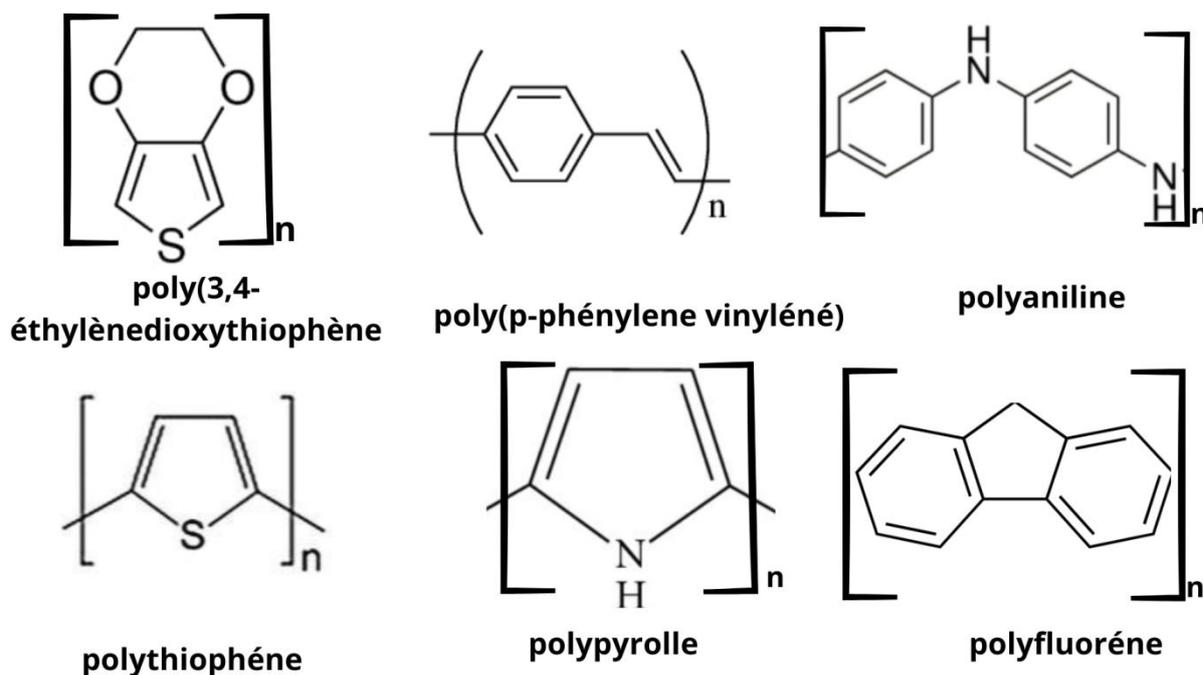


Figure I.5 Quelques exemples de polymères conjugués

I.5.1 Choix de polymère

Parmi tous les polymères conducteurs électroniques, le 3,4-éthylènedioxythiophène. Le poly (3, 4-éthylènedioxythiophène), composé de la famille des polythiophènes connu sous le nom de PEDOT, est polymérisé pour la première fois par Jonas et Heywang. Le PEDOT est le polymère conducteur le plus couramment utilisé, du fait de son excellente conductivité électrique (400- 600 S.cm⁻¹), sa stabilité physique et chimique, son potentiel d'oxydation élevé, sa bonne transparence optique et capacités de dopage et mise en solution [61]. Ce sont les raisons majeures qui ont conduit à choisir ce monomère pour ce travail.

L'électro polymérisation est l'une des méthodes utilisées pour la préparation du polymère avec une bonne qualité. Il permet la formation reproductible de polymère organique [57].

I.6 Capteur a base des IIP

I.6.1 Etat de l'art

Le premier polymère à empreinte ionique est apparu en 1976. Nishide et al. Réalisent la réticulation de la poly (4-vinylpyridine) par du 1,4- dibromobutane en présence d'un ion métallique (Cu²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ ou Zn²⁺) [61]. Cependant, les résultats obtenus ont montré un faible effet d'empreintes. Ceci explique peut-être le petit nombre d'articles consacrés à ce

sujet. Cette étude a ouvert la voie à de nombreux chercheurs qui se sont penchés sur le développement des capteurs électrochimiques basés sur les polymères à empreinte ionique. En 2011 Alizadeh et Amjadi ont rapporté une nouvelle électrode en pâte de carbone (CPE) modifiée par des Pb^{2+} avec des sites de reconnaissance appropriés, qui montre une réponse sensible et une large linéarité au Pb^{2+} , allant de $1,0 \times 10^{-9}$ à $8,1 \times 10^{-7}$ M, et une limite de détection de $6,0 \times 10^{-10}$ M [62]. Six ans après, En 2017, un capteur électrochimique hautement sélectif pour les ions plomb (Pb^{2+}) a été fabriqué par Maria Sebastian et Beena Mathew, à l'aide de nanotubes de carbone à parois multiples. Les sites de liaison des ions (Pb^{2+}) étaient sculptés avec des ions (Pb^{2+}) et du polyacrylamide réticulé NNMBBA comme matrice solide sur MWCNT (MWCNT-IIP) pour la détection sélective des ions plomb [63]. Dans la même année, M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, ont élaborés un capteur électrochimique par la méthode sol-gel orienté à la détection des ions cadmium dans différents échantillons d'eau. Dans les conditions expérimentales optimales. La plage linéaire de détection de Cd^{2+} est comprise entre 0.5 to 40 $\mu g L^{-1}$ avec une limite de détection de $0.15 \mu g L^{-1}$ [64]. Une année plus tard, An a développé un capteur électrochimique sur électrode de carbone vitreux (Cu^{2+} -IIPs/GCE) pour la détection de Cu^{2+} dans l'eau. La réponse du Cu^{2+} -IIPs/GCE au Cu^{2+} était linéaire de $1,0 \times 10^{-5}$ à $1,0 \times 10^{-3}$ M. La limite de détection est de $5,99 \mu M$ [65]. De même, Topcu, a étudié une nouvelle électrode sélective en cuivre (II) basée sur un composite d'oxyde de graphite (GO)/IIPs pour la surveillance électrochimique des ions Cu^{2+} . L'électrode développée a présenté une réponse linéaire à Cu^{2+} sur la plage de concentration de $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M. La limite de détection de l'électrode fabriquée a été déterminée à $4,0 \times 10^{-7}$ M [66]. En 2019, Leila Samandari a proposé une méthode de préconcentration électrochimique utilisant des nanoparticules d'IIP modifiées CPE (IIP/CPE) pour la détermination du Cd^{2+} dans les échantillons environnementaux et biologiques. La courbe d'étalonnage est linéaire dans la plage de concentration de 4-500 nM ($R_2=0,9936$) avec une limite de détection de 1,94 nM. [67]. Un autre capteur électrochimique a été développé par Wei Yi et al, en utilisant des matériaux composites poly(acide L-glutamique) (PGA) et oxyde de graphène (GO) pour modifier l'électrode de carbone vitreux (GCE). En raison des bonnes propriétés de liaison du poly (acide L-glutamique) (PGA) pour les ions de métaux lourds (tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) [68].

En 2020, Hadnine. S a étudiée la possibilité d'élaborer une matrice à base de l'ensemble [chitosane-polyphénols de myrte] comme polymère dans lequel les ions de plomb sont imprimés. La performance électrochimique de Pb^{2+} -IIPs/GCE a été évaluée par la

méthode électrochimique SWV. Les IIP-GPE construites ont révélé une réponse linéaire envers le Pb^{2+} sur la plage de concentration de 10 nM à 1,0 μ M. La limite de détection a été évaluée à 0,11 nM [8].

Mojtaba a synthétisé un capteur hautement sélectif pour les ions de Pb^{2+} par une méthode de polymérisation par précipitation thermique en utilisant un ligand à base de terpyridine comme agent complexant, qui a été incorporé avec succès dans une électrode en pâte de graphite (GPE) comme élément de reconnaissance de l'ion plomb (Pb^{2+}). Les IIP-GPE développés ont révélé une réponse linéaire envers le Pb^{2+} sur la plage de concentration de 0,4 à 10 nM et de 10 nM à 1,0 μ M. La limite de détection a été évaluée à 0,11 nM (S/N = 3) [69].

Dans ce contexte, plusieurs travaux ont été réalisés pour développer des polymères conducteurs à empreinte ionique (IICP). L'un de ces polymères le polypyrrole en l'occurrence a été la base pour la conception de plusieurs systèmes. En 2019, Houssein Eddine El Yamine Sakhraoui et al ont réussi à développer un capteur IIP de polypyrrole déposé électrochimiquement sur une électrode en or qui permet la reconnaissance des ions de plomb. [70]. Zouhair Ait-Touchente et al 2020 ont travaillé sur la détection de mercure (Hg^{2+}). Le capteur a montré une bonne sélectivité et une bonne sensibilité avec une limite de détection de 1 pM [71]. L'utilisation des IICPs a été élargie vers d'autres polymères comme le polythiophène et leur dérivé. En 2021, Mohammed Q. et al, ont développé un capteur électrochimique pour la détection des ions de métaux lourds, en particulier (Cd) et (Pb). Dans cette étude, une électrode de platine a été modifiée, pour la première fois, avec du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT/Schiff base) dans CH_2Cl_2 contenant du Bu_4NPF_6 [72].

L'objectif de ce travail est la mise en œuvre d'une étude expérimentale et théorique de capteurs pour l'analyse de la pollution aquatique par le cadmium. Les recherches sont axées sur le développement des capteurs électrochimiques pour une détection spécifique et sensible du Cd^{2+} préparé à base de polymère imprimé ionique (II/PEDOT) en raison des effets synergiques de la haute précision de reconnaissance de la méthode d'impression et de l'excellente conductivité du polymère.

- [1] MOKADEM, Zakaria, SAIDI-BESBES, Salima, LEBAZ, Noureddine, et al. Magnetic monolithic polymers prepared from high internal phase emulsions and Fe₃O₄ triazole-functionalized nanoparticles for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ removal. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, vol. 155, p. 104693.
- [2] KRIKA, Abderrezak. Etude de la distribution des métaux lourds dans les ripisylves de l'oued Rhumel. 2013. Thèse de doctorat
- [3] ROUANE-HACENE, M. O. Biosurveillance de la qualité des eaux côtières du littoral occidental algérien, par le suivi des indices biologiques, de la biodisponibilité et la bioaccumulation des métaux lourds (Zn, Cu, Pb et Cd) chez la moule *Mytilus galloprovincialis* et l'oursin *Paracentrotus lividus*. Theses Doctorat en Biologie. Faculte des Sciences, Departament de Biologie. Universite D'Oran, 2013.
- [4] KADARI, Mohamed, et al. Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants. 2016. Thèse de doctorat.
- [5] CHAHID, Adil. Quantification des éléments traces métalliques (cadmium, plomb et mercure total) de certains produits de la pêche débarqués dans la zone Essaouira-Dakhla: Evaluation des risques sanitaires. 2016.
- [6] BELBACHIR, Ihsene. Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. 2018. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
- [7] MEI, Chong Jin et AHMAD, Shahrul Ainliah Alang. A review on the determination heavy metals ions using calixarene-based electrochemical sensors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, vol. 14, no 9, p. 103303.
- [8] SELMA, HADNINE. Extraction et modification des substances naturelles et leur application à la détection des métaux lourds. 2019. Thèse de doctorat. Université de Jijel.
- [9] SÁNCHEZ-CALVO, Alberto, FERNÁNDEZ-ABEDUL, María Teresa, BLANCO-LÓPEZ, María del Carmen, et al. based electrochemical transducer modified with nanomaterials for mercury determination in environmental waters. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 290, p. 87-92.
- [10] CHEN, Yongjia, ZHANG, Dongtang, WANG, Dumei, et al. A carbon-supported BiSn nanoparticles based novel sensor for sensitive electrochemical determination of Cd (II) ions. *Talanta*, 2019, vol. 202, p. 27-33.
- [11] ZAIMECHE, Saida. Contribution à l'étude de l'action d'agents polluants sur des végétaux bioindicateurs. 2015.
- [12] SAKHRAOUI, Housseem Eddine El Yamine. Synthèse, caractérisation des polymères à empreintes moléculaires et leurs applications en environnement. 2021. Thèse de doctorat.
- [13] BAGHERI, Hasan, AFKHAMI, Abbas, SABER-TEHRANI, Mohammad, et al. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2012, vol. 97, p. 87-95.
-

- [14] CHEN, Jianrong et TEO, Khay Chuan. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta*, 2001, vol. 450, no 1-2, p. 215-222.
- [15] THAKARE, Y. S., KHOPKAR, S. M., et MALKHEDE, D. D. Highly selective liquid-liquid extraction of cadmium (II) with hexaacetato calix (6) arene. 2012.
- [16] JALBANI, Nusrat et SOYLAK, Mustafa. Determination of cadmium and lead in water and food by organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Instrumentation science & technology*, 2015, vol. 43, no 5, p. 573-587.
- [17] PORTUGAL, Lindomar A., FERREIRA, Hadla S., DOS SANTOS, Walter NL, et al. Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 2007, vol. 87, no 1, p. 77-80.
- [18] YOURD, Emily R., TYSON, Julian F., et KOONS, Robert D. On-line matrix removal of lead for the determination of trace elements in forensic bullet samples by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, vol. 56, no 9, p. 1731-1745.
- [19] KORKMAZ, Deniz Karadeniz, ERTAŞ, Nusret, et ATAMAN, O. Yavuz. A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, vol. 57, no 3, p. 571-580.
- [20] OULARBI, Larbi. Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie: application aux capteurs électrochimiques. 2018. Thèse de doctorat. Sorbonne Université; Université Hassan II (Casablanca, Maroc).
- [21] ZOUAOUI, Fares. Modélisation et optimisation des biocapteurs utilisés dans l'analyse environnementale. 2020. Thèse de doctorat. Université de Lyon.
- [22] BEDUK, Tutku, GOMES, Matilde, DE OLIVEIRA FILHO, José Ilton, et al. A Portable Molecularly Imprinted Sensor for On-Site and Wireless Environmental Bisphenol A Monitoring. *Frontiers in chemistry*, 2022, vol. 10.
- [23] ZEHANI, Nedjla. Étude et développement de biocapteurs électrochimiques pour la détection de polluants en milieu aqueux. 2015. Thèse de doctorat. Lyon 1.
- [24] EL HASSANI, Nadia El Alami. Conception et Réalisation de Capteurs et de Biocapteurs Électrochimiques à Base de Nanomatériaux pour le Contrôle de la Qualité en Agroalimentaire et pour l'Analyse Biomédicale. 2018. Thèse de doctorat. Université de Lyon; Université Moulay Ismaïl (Meknès, Maroc). Faculté des sciences.
- [25] KHEDIMALLAH, Nawal. Biocapteurs à base de nanomatériaux et de substances végétales. 2017. Thèse de doctorat. université mohamed esseddik ben yahia jijel.
- [26] KARYAKIN, Arkady A., BOBROVA, Oksana A., LUKACHOVA, Lylia V., et al. Potentiometric biosensors based on polyaniline semiconductor films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, vol. 33, no 1-3, p. 34-38. Article
-

- [27] KENGNE-MOMO, Rosine Pélagie. Mise en oeuvre des surfaces spécifiques en vue de la détection de bactéries pathogènes par diffusion Raman. 2011. Thèse de doctorat. Le Mans.
- [28] W. Limbut, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, P. Asawatreratanakul, C. Limsakul, B. Wongkittisuks, *Biosensors Bioelectronics*, 2004, P-813.
- [29] MARRAKCHI, Mouna. Développement et optimisation de biocapteurs à base de biomolécules et de micro-organismes sur microélectrodes interdigitées. 2006. Thèse de doctorat. Ecully, Ecole centrale de Lyon.
- [30] BOURAOUI, Sarra. Elaboration, étude et développement de capteurs (bio) chimiques à base de substances actives de plantes pour la détection sélective de quelques polluants dans les milieux hydriques. 2017. Thèse de doctorat. université mohamed essedik ben yahia jijel.
- [31] SAHUN, Maxime. Développement d'un capteur à base de polymère à empreintes moléculaires pour la quantification de la sphingosine 1-phosphate libre et circulante comme biomarqueur du mélanome cutané. 2017. Thèse de doctorat. Université de Toulouse 3 Paul Sabatier.
- [32] Chakroun, Hajer. Préparation, étude du matériau Chitosane et son application dans le domaine des biocapteurs. 2020. Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard Lyon1.
- [33] MBA EKOMO, Vitalys. Du polymère à empreintes moléculaires électrochimiques au capteur: Etude de faisabilité pour la détection du Bisphénol A. 2018. Thèse de doctorat. Toulon.
- [34] ALGIERI, Catia, DRIOLI, Enrico, GUZZO, Laura, et al. Bio-mimetic sensors based on molecularly imprinted membranes. *Sensors*, 2014, vol. 14, no 8, p. 13863-13912.
- [35] ZAREJOUSHEGHANI, Mashaalah, RAHIMI, Parvaneh, BORSDORF, Helko, et al. Molecularly imprinted polymer-based sensors for priority pollutants. *Sensors*, 2021, vol. 21, no 7, p. 2406.
- [36] UDOMSAP, Dutduan. Développement de polymères à empreintes moléculaires électrochimiques pour la surveillance en micropolluants organiques des eaux dans les ouvrages du Canal de Provence. 2014. Thèse de doctorat. Université de Toulon.
- [37] PARDIEU, Elodie. Conception et développement d'un capteur électrochimique à base de polymères conducteurs à mémoire de forme pour la détection de petites molécules: application au cas de l'atrazine. 2010. Thèse de doctorat. Conservatoire national des arts et metiers-CNAM.
- [38] CIEPLAK, Maciej, SZWABINSKA, Katarzyna, SOSNOWSKA, Marta, et al. Selective electrochemical sensing of human serum albumin by semi-covalent molecular imprinting. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, vol. 74, p. 960-966.
- [39] REBELO, Patrícia, COSTA-RAMA, Estefanía, SEGURO, Isabel, et al. Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for environmental analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021, vol. 172, p. 112719.
- [40] WANG, Yan-Fei, JIN, Huo-Xi, WANG, Yang-Guang, et al. Synthesis and characterization of magnetic molecularly imprinted polymer for the enrichment of ofloxacin enantiomers in fish samples. *Molecules*, 2016, vol. 21, no 7, p. 915.
-

- [41] PERÇIN, Işık, IDIL, Neslihan, et DENIZLI, Adil. Molecularly imprinted poly (N-isopropylacrylamide) thermosensitive based cryogel for immunoglobulin G purification. *Process Biochemistry*, 2019, vol. 80, p. 181-189.
- [42] MAZOUZ, Zouhour, RAHALI, Seyfeddine, FOURATI, Najla, et al. Highly selective polypyrrole MIP-based gravimetric and electrochemical sensors for picomolar detection of glyphosate. *Sensors*, 2017, vol. 17, no 11, p. 2586.
- [43] VASAPOLLO, Giuseppe, SOLE, Roberta Del, MERGOLA, Lucia, et al. Molecularly imprinted polymers: present and future prospective. *International journal of molecular sciences*, 2011, vol. 12, no 9, p. 5908-5945.
- [44] GUO, Tian-Ying, XIA, Yong-Qing, WANG, Jin, et al. Chitosan beads as molecularly imprinted polymer matrix for selective separation of proteins. *Biomaterials*, 2005, vol. 26, no 28, p. 5737-5745.
- [45] OGUNLAJA, Adeniyi S., COOMBES, Matthew J., TORTO, Nelson, et al. The adsorptive extraction of oxidized sulfur-containing compounds from fuels by using molecularly imprinted chitosan materials. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, vol. 81, p. 61-76.
- [46] SVENSON, Johan et NICHOLLS, Ian A. On the thermal and chemical stability of molecularly imprinted polymers. *Analytica Chimica Acta*, 2001, vol. 435, no 1, p. 19-24.
- [47] LOPEZ-NOGUEROLES, Marina, LORDEL-MADELEINE, Sonia, CHISVERT, Alberto, et al. Development of a selective solid phase extraction method for nitro musk compounds in environmental waters using a molecularly imprinted sorbent. *Talanta*, 2013, vol. 110, p. 128-134.
- [48] SPIVAK, David A. Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers. *Advanced drug delivery reviews*, 2005, vol. 57, no 12, p. 1779-1794.
- [49] PICHON, Valérie et CHAPUIS-HUGON, Florence. Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants—a review. *Analytica chimica acta*, 2008, vol. 622, no 1-2, p. 48-61.
- [50] BELLADGHAM, Wahiba. Elaboration de polymère à empreinte moléculaire destiné au développement d'un capteur des pesticides. 2016. Mémoire de master. Université abou-bekr belkaid tlemcen.
- [51] ZHANG, Pan, JIANG, Li-Yan, JIU-TONG, M. A., et al. Application of Molecular Imprinting Technology in Post-translational Modified Protein Enrichment. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, vol. 49, no 1, p. 24-33.
- [52] MOHAMED, Sophie. Développement de polymères à empreintes moléculaires basé sur une manganoporphyne utilisé comme catalyseur oxydatif de dérivés soufrés. Vers une nouvelle approche biomimétique de décontamination d'armes chimiques. 2019. Thèse de doctorat. Normandie Université.
- [53] YAN, Hongyuan et ROW, Kyung Ho. Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer. *International journal of molecular Sciences*, 2006, vol. 7, no 5, p. 155-178.
- [54] PÉREZ, Natalia, WHITCOMBE, Michael J., et VULFSON, Evgeny N. Molecularly imprinted nanoparticles prepared by core-shell emulsion polymerization. *Journal of applied polymer science*, 2000, vol. 77, no 8, p. 1851-1859.
-

[55] SHIN, Min Jae, SHIN, Young Jae, et SHIN, Jae Sup. Inorganic Molecularly Imprinted Polymer by Sol-Gel Process for Recognition of Caffeine. 2013.

[56] NIE, Shisong, LI, Zaifang, YAO, Yuyuan, et al. Progress in synthesis of conductive polymer poly (3, 4ethylenedioxythiophene) (PEDOT). *Frontiers in Chemistry*, 2021, p. 1137.

[57] QU, Kai, LIU, Hongtao, JIAN, Nannan, et al. Medium Effect on the Electropolymerization and Electro-optical Properties of PEDOS. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2019, vol. 14, p. 7884-7898.

[58] LIANG, Chenghua. Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz).

[59] MAHIDA, Badra. Synthèses et caractérisations des polymères conducteurs à renforts inorganiques. Thèse de doctorat. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.

[60] FAKHRY, Ahmed. Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support: applications au (bio) capteur. 2014. Thèse de doctorat. Paris 6.

[61] RENÉ, William. Polymères à empreintes ioniques fluorescents: un outil innovant pour la détection du plomb en milieu marin. 2019. Thèse de doctorat. Université de Toulon.

[62] ALIZADEH, Taher et AMJADI, Somaye. Preparation of nano-sized Pb²⁺ imprinted polymer and its application as the chemical interface of an electrochemical sensor for toxic lead determination in different real samples. *Journal of hazardous materials*, 2011, vol. 190, no 1-3, p. 451-459.

[63] SEBASTIAN, Maria et MATHEW, Beena. Ion imprinting approach for the fabrication of an electrochemical sensor and sorbent for lead ions in real samples using modified multiwalled carbon nanotubes. *Journal of materials science*, 2018, vol. 53, no 5, p. 3557-3572.

[64] GHANEI-MOTLAGH, M. et TAHER, M. A. Novel imprinted polymeric nanoparticles prepared by sol-gel technique for electrochemical detection of toxic cadmium (II) ions. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 327, p. 135-141.

[65] AN, Zhuolin, LIU, Weifeng, LIANG, Qi, et al. Ion-Imprinted Polymers Modified Sensor for Electrochemical Detection of Cu²⁺. *Nano*, 2018, vol. 13, no 12, p. 1850140.

[66] TOPCU, Cihan, LACIN, Gamze, YILMAZ, Vedat, et al. Electrochemical determination of copper (II) in water samples using a novel ion-selective electrode based on a graphite oxide-imprinted polymer composite. *Analytical Letters*, 2018, vol. 51, no 12, p. 1890-1910.

[67] SAMANDARI, Leila, BAHRAMI, Azam, SHAMSIPUR, Mojtaba, et al. Electrochemical preconcentration of ultra-trace Cd²⁺ from environmental and biological samples prior to its determination using carbon paste electrode impregnated with ion imprinted polymer nanoparticles. *International journal of environmental analytical chemistry*, 2019, vol. 99, no 2, p. 172-186.

[68] YI, Wei, HE, Zihua, FEI, Junjie, et al. Sensitive electrochemical sensor based on poly (L-glutamic acid)/graphene oxide composite material for simultaneous detection of heavy metal ions. *RSC advances*, 2019, vol. 9, no 30, p. 17325-17334.

[69] WANG, Hemin, XU, Chunying, et YUAN, Baiqing. Polymer-based electrochemical sensing platform for heavy metal ions detection—A critical review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2019, vol. 14, p. 8760-8771.

[70] SAKHRAOUI, Housseem Eddine El Yamine, MAZOUZ, Zouhour, ATTIA, Ghada, et al. Design of L-Cysteine and acrylic acid imprinted Polypyrrole sensors for picomolar detection of lead ions in simple and real media. *IEEE Sensors Journal*, 2019, vol. 20, no 8, p. 4147-4155.

[71] AIT-TOUCHENTE, Zouhair, SAKHRAOUI, Housseem Eddine El Yamine, FOURATI, Najla, et al. High performance zinc oxide nanorod-doped ion imprinted polypyrrole for the selective electroensing of mercury II ions. *Applied Sciences*, 2020, vol. 10, no 19, p. 7010.

[72] MOHAMMED, Mohammed Qasim, ISMAIL, Hani Khalil, ALESARY, Hasan Fisal, et al. An electrochemical detection of cadmium (II) and lead (II) ions using a polymer-modified electrode with a Schiff base by square wave voltammetry. 2021.



Chapitre II
Partie expérimentale



II.1 Introduction

Comme nous l'avons signalé dans le premier chapitre, l'objectif de ce travail est de développer des polymères à empreintes ioniques pour la détection du cadmium. Ce chapitre est dédié à la description des dispositifs et du protocole utilisés dans le cadre de ce travail, avec les procédures de préparation des électrodes et des solutions mises en jeu pour la formation de l'IIP et NIP ainsi que les méthodes et les techniques électrochimiques qui sont : la voltamétrie cyclique (CV), la voltamétrie à onde carrée (SWV).

II.2 Techniques et dispositifs électrochimiques

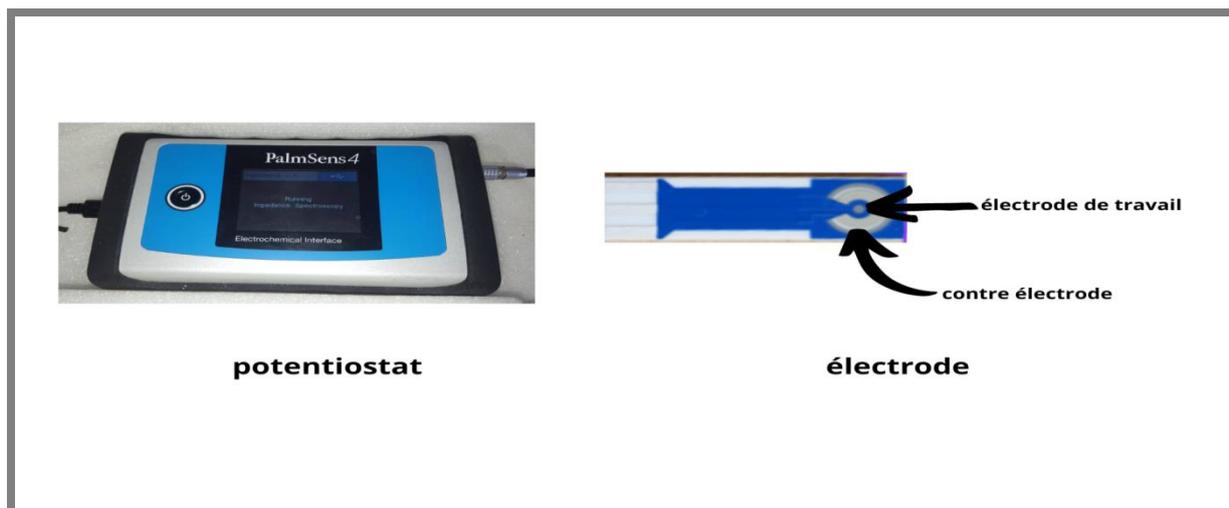
II.2.1 Dispositifs

Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines substances électroactives en solution (molécules ou ions) peuvent échanger des électrons avec une électrode et des ions avec une membrane [1]. Cela se fait uniquement en analysant la différence de potentiel, de courant ou de concentration en utilisant un système de détection à trois électrodes. L'électrode de référence qui a un potentiel d'électrode établi, la contre-électrode qui assure que le courant ne pourra pas traverser l'électrode de référence Avec l'électrode de travail, qui est le moyen de transport des électrons [2].

Dans ce travail, toutes les mesures électrochimiques sont réalisées en utilisant un potentiostat, **PalmSens4**, avec un ordinateur contrôlé par le logiciel **PSTrace 5.5**. Le film est déposé sur des microélectrodes sérigraphiées (SPE) produites par BVT Technologies (figure II.1). Elles sont composées de trois électrodes, déposées sur un support céramique en alumine, de dimensions $25,7 \times 4,26$ mm et d'épaisseur 0,63 mm. L'électrode auxiliaire et l'électrode de travail sont des électrodes de platine, l'électrode de référence est une électrode d'argent.

La caractérisation physicochimique est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre **INVENIO R-Bruker** sur une gamme de 400 jusqu'à 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Le pH des solutions a été mesuré (et/ou ajusté) à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire de marque Consort c860. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

**PH-mètre****spectrophotomètre****Figure II.I :** différentes appareils et électrodes utilisées**II.2.2 Réactifs :**

Les réactifs utilisés dans ce travail sont: le 3,4-éthylènedioxythiophène, (EDOT) comme monomère fonctionnel (FM) a été acheté chez Sigma-Aldrich. Perchlorate de lithium (LiClO_4) utilisé comme électrolyte de support pendant l'électropolymérisation de l'EDOT. Le métal lourd utilisé comme ion cible : Cadmium (Cd) a été obtenu auprès d'Aldrich. L'acetonitrile a été fourni auprès de merck et a été utilisé comme solvant. L'acide Éthylène-diamine-tétra-acétique(EDTA) utilisé comme solvant d'extraction a été acheté chez Merck.

II.3 Techniques et méthodes de caractérisations

II.3.1 Méthode électrochimique

II.3.1.1 Voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique (CV), est l'une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charge[3] et pour la détection de divers composants chimiques [4]. La principale propriété de cette méthode est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction se produisant à l'électrode de travail [5]. Elle 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 [6]. Le voltammogramme obtenu est caractérisé par plusieurs paramètres. Il donne un certain nombre d'informations sur le système étudié, par exemple le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ nous renseigne sur la nature de l'espèce électroactive tandis que le courant limite de diffusion sur la concentration et le nombre d'électrons échangés [7]. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique, I_f et le courant capacitif, I_c [8], lesquelles sont normalement couplées et difficilement séparables. Le courant faradique résulte d'un transfert d'électron à l'interface solution-électrode, alors que le courant capacitif est dû à l'accumulation de charge à l'interface électrode-solution et ce, sans transfert d'électron[9].

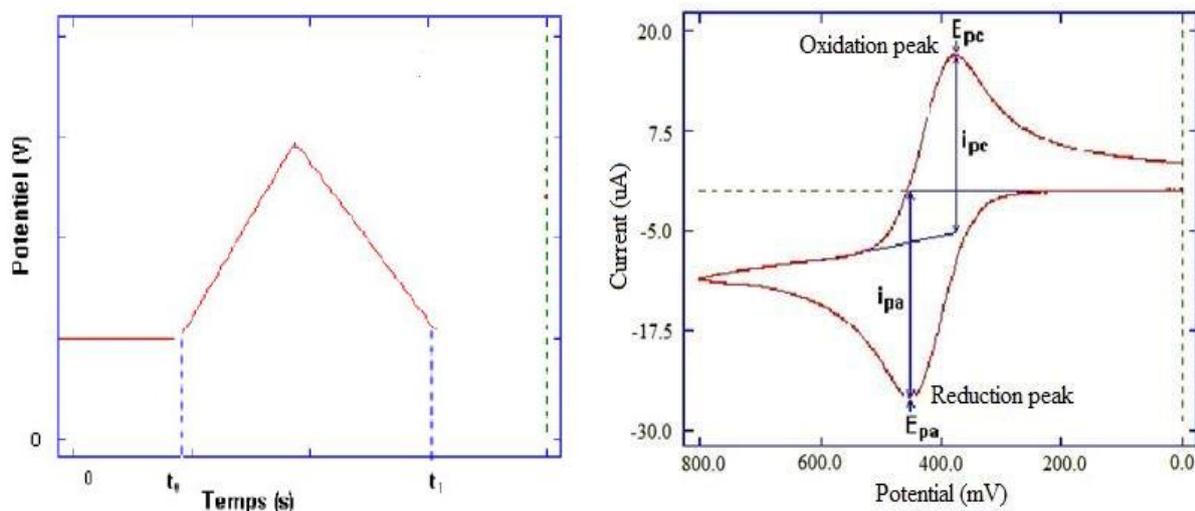


Figure II.2 : (a) Rampe de potentiel (b) Voltammogramme Cyclique d'uncouple redox [11]

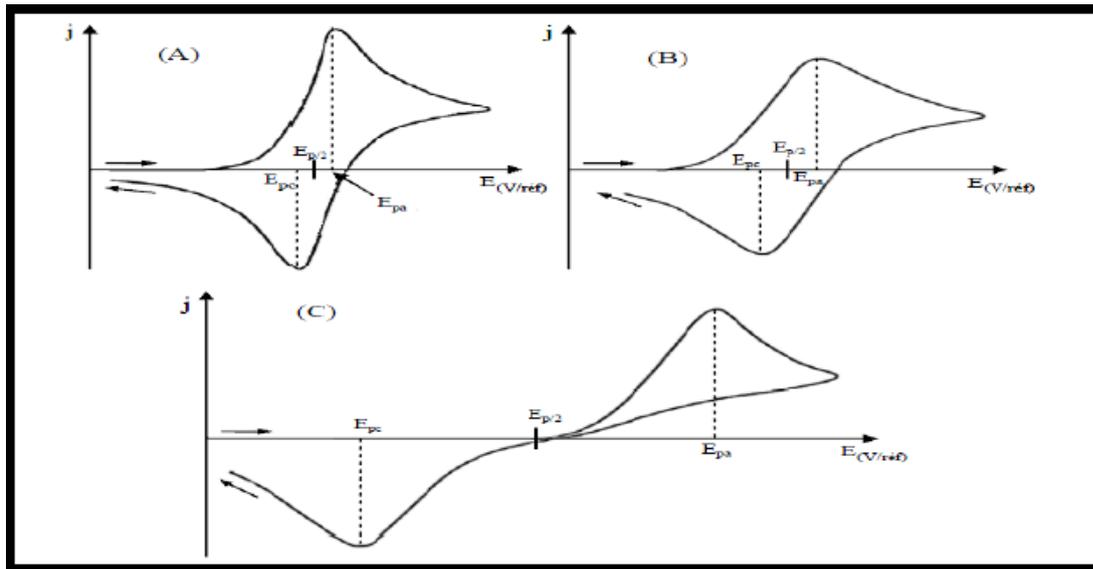


Figure II.3: Voltampérométrie cyclique: (a) système réversible, (b) système quasi-réversible, (c) système irréversible [12]

II.3.1.2 La voltamétrie à ondes carrées SWV :

La voltamétrie à ondes carrées a reçu une attention croissante comme une technique voltampérométrique pour des analyses quantitatives fréquentes [13]. Une analyse SWV est effectuée en mesurant le courant de l'électrode de travail, tandis que le potentiel est balayé dans le temps sur une plage de valeurs définies en utilisant une rampe de tension avec un escalier en forme entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [14]. Elle est basée sur la combinaison d'un saut de potentiel, de hauteur ΔE_p et de durée Δt , à une onde carrée symétrique d'amplitude $|\Delta E_s|$ et de durée $2\Delta t$ en phase avec la fréquence des sauts de potentiel [7]. Le principal avantage de la SWV est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées et ainsi d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport (i_f/i_c) mais également par la réduction du temps de mesure [6].

La mesure du courant subit une transformée de Fourier ce qui modifie les signaux observés sur la courbe intensité-potential en gaussiennes.

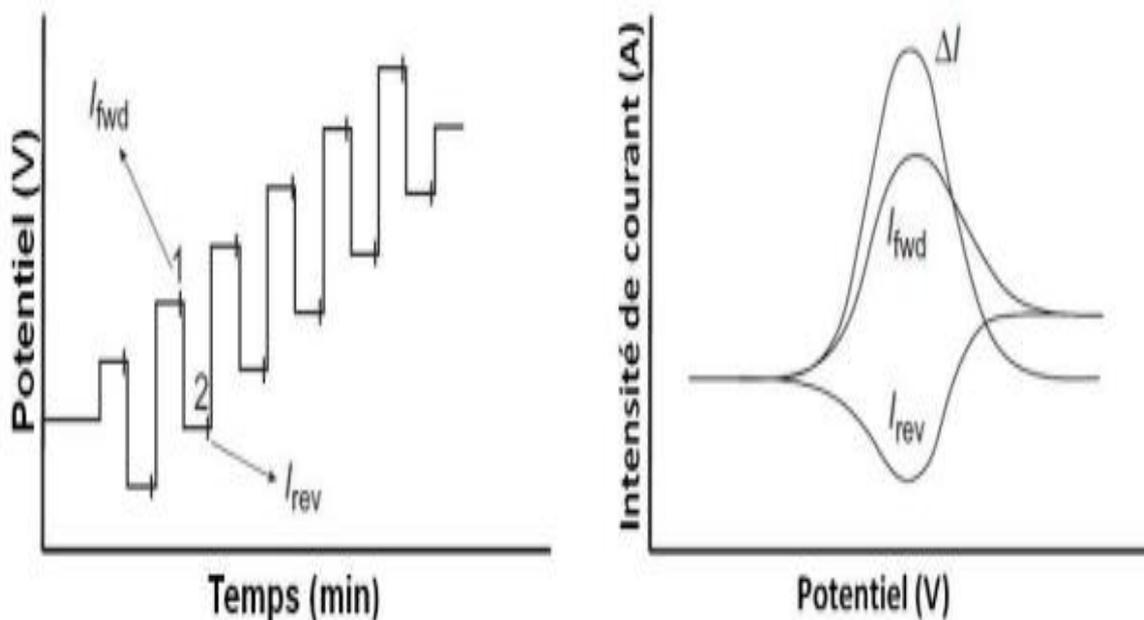


Figure II.4 : Balayage de potentiel et voltampérogramme typique de l'analyse SWV pour une réaction réversible (I_{fwd} et I_{rev} : intensités de courant de crête en mode direct et inverse)

II.3.2 Caractérisation physicochimique

II.3.2.1 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères. Son principe repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule, le domaine infrarouge varie entre 300 et 4000 cm^{-1} .

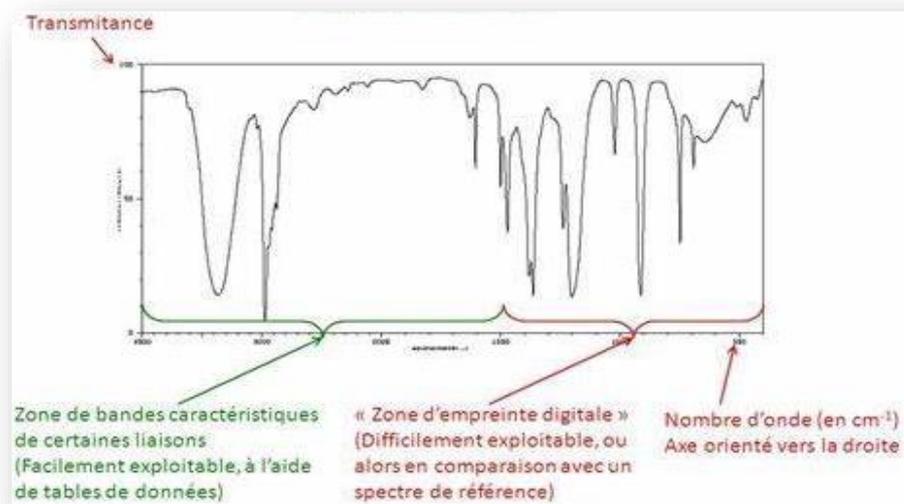


Figure II.5: lecture d'un spectre de spectroscopie IR

II.4 Préparation de l'électrode

Concernant la modification des électrodes, la surface a été nettoyée par un lavage à l'éthanol et l'eau distillée juste pour l'enlèvement des impuretés, puis séchage à l'air libre.

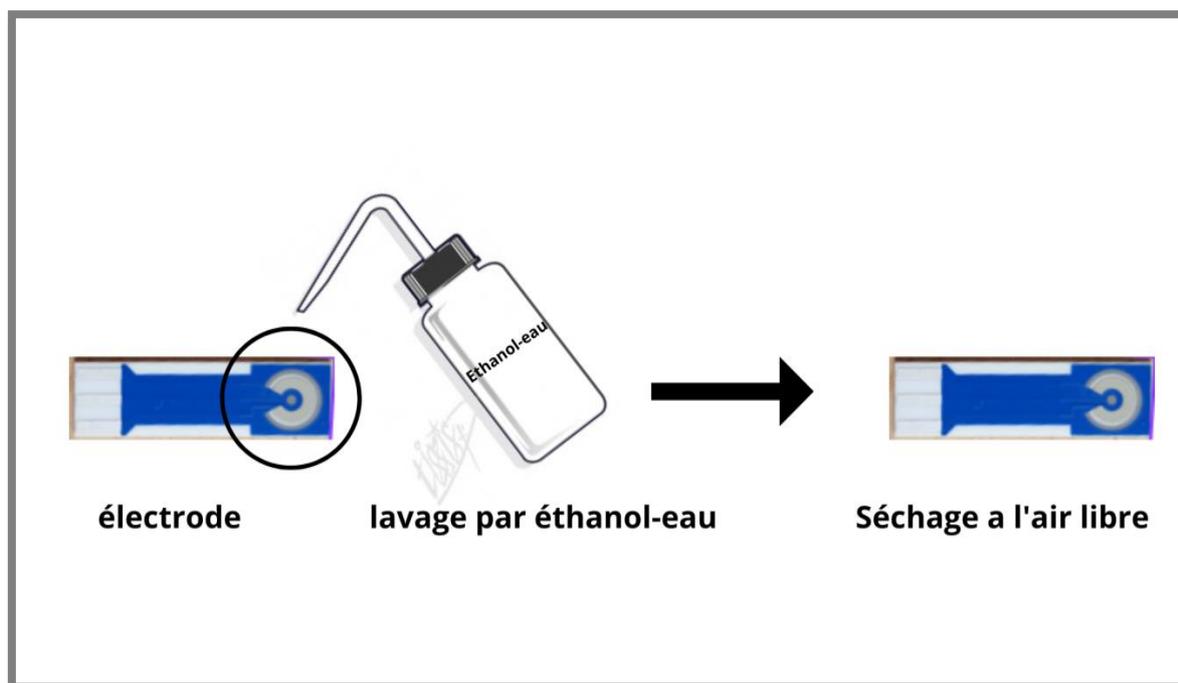


Figure II.6 : Lavage de l'électrode

II.5 Elaboration des électrodes fonctionnalisées par électropolymérisation de EDOT/Cd²⁺

Le processus d'impression des polymères par les ions de Cd (II) et la modification des électrodes peut être divisé en trois étapes :

II.5.1 Préparation de la matrice polymérique

Pour la préparation du film Poly (EDOT/Cd(II)), des monomères fonctionnels FM (EDOT) à une concentration de 10 mM, perchlorate de lithium 100 mM (comme électrolyte de support), ainsi que des ions cadmium à une concentration de 2 mM sont mélangés dans un solvant acétonitrile pour solubiliser tous les réactifs. Le mélange est mis sous agitation continue à vitesse constante pour un laps de temps suffisant de 2 heures (temps de pré-concentration) afin de favoriser l'association entre FM et l'ion Cadmium, par des interactions non covalentes.

II.5.2 Modification de l'électrode

La matrice préparée a été déposée sur la surface de l'électrode en platine avec une micropipette. L'électropolymérisation a été effectuée à l'aide d'une voltamétrie cyclique dans une plage de potentiel de -0,6 à 1,2 V à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ pendant 15 cycles. Après la fonctionnalisation de surface, les électrodes sont rincées à l'acétonitrile pour éliminer les oligomères encore présents dans la matrice du polymère, puis à l'eau distillée.

II.5.3 Extraction des ions cadmium Cd (II) des IIPs

Dans cette étude, les ions de cadmium Cd(II) ont été extraits de la matrice polymérique par immersion (lavage) des films IIPs dans l'acide Éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) à une concentration de 0.1 M sous l'agitation magnétique pendant 30 minutes, enfin l'électrode modifiée (Pt) a été rincée avec de l'eau distillée. L'EDTA complexe les ions Cd(II) pour former le complexe EDTA-Cd(II). Le rinçage avec l'eau permet d'extraire ce complexe et libérer les empreintes créées dans la matrice.

A titre de comparaison, un polymère conducteur non imprimé (NIP) a été également préparé d'une manière similaire que l'IIP avec l'absence de la molécule cible (ion cadmium).

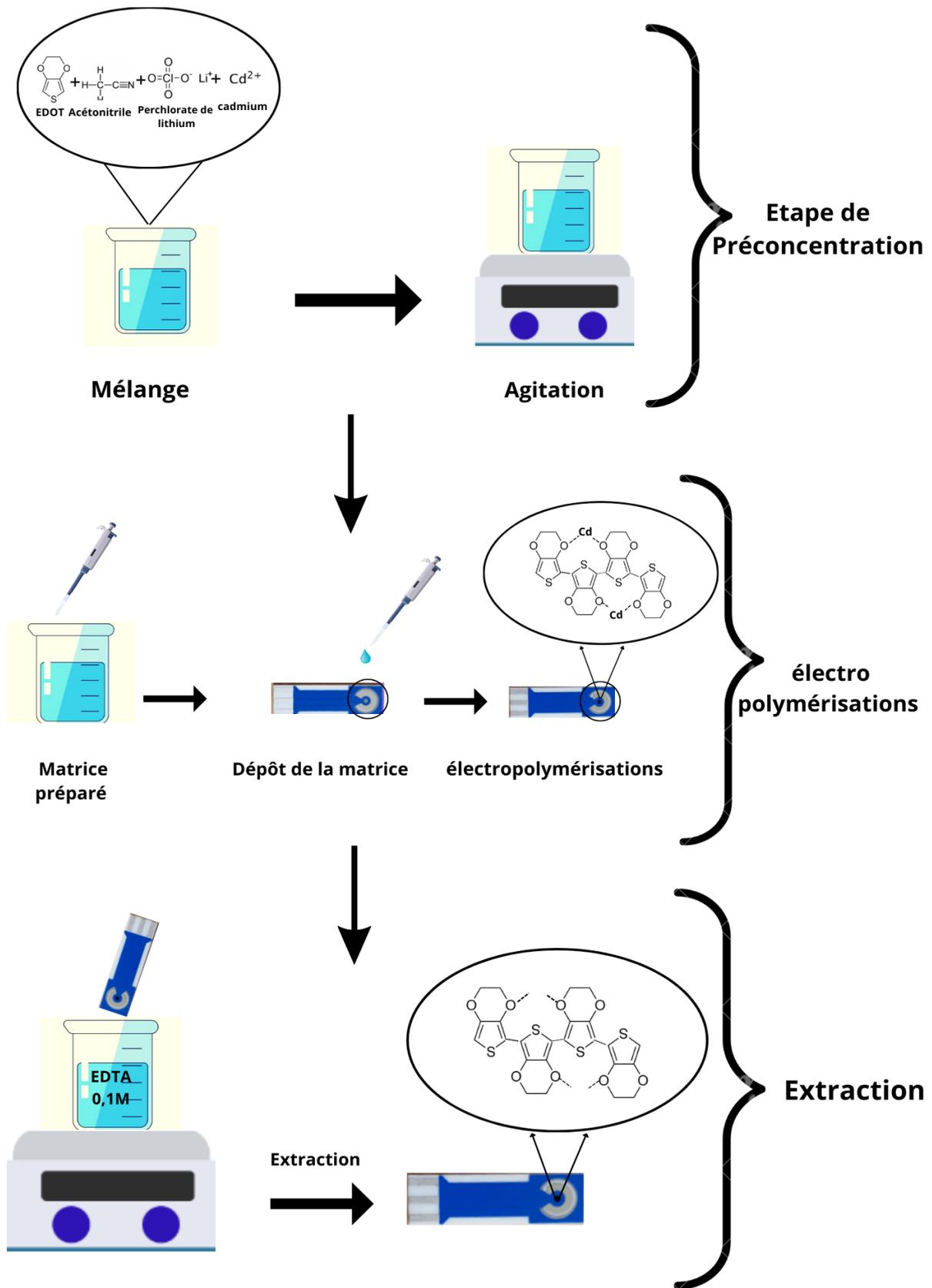


Figure II.7 : synthèse et modification d'une électrode (IIP/Cd²⁺)

II.6 Détection

II.6.1 Préparation des échantillons :

La solution tampon utilisée dans notre travail est l'acétate de sodium (0.1M, pH = 4,5). Les solutions étalons qui contiennent différentes concentrations de cadmium sont préparés avec l'ajout des différents volumes de la solution mère de cadmium de concentration 1mg/L dans 1 mL de la solution d'acétate pour obtenir différentes concentrations (0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 $\mu\text{g/L}$).

II.6.2 Incubation

Les différentes concentrations préparées précédemment sont déposées progressivement sur l'électrode Pt modifiée à l'aide d'une micropipette, avec incubation pendant 20 min pour chaque un. La mesure électrochimique est réalisée en utilisant le Potentiostat-Galvanostat PalmSens 4. Les résultats obtenus sont détaillés dans le dernier chapitre.

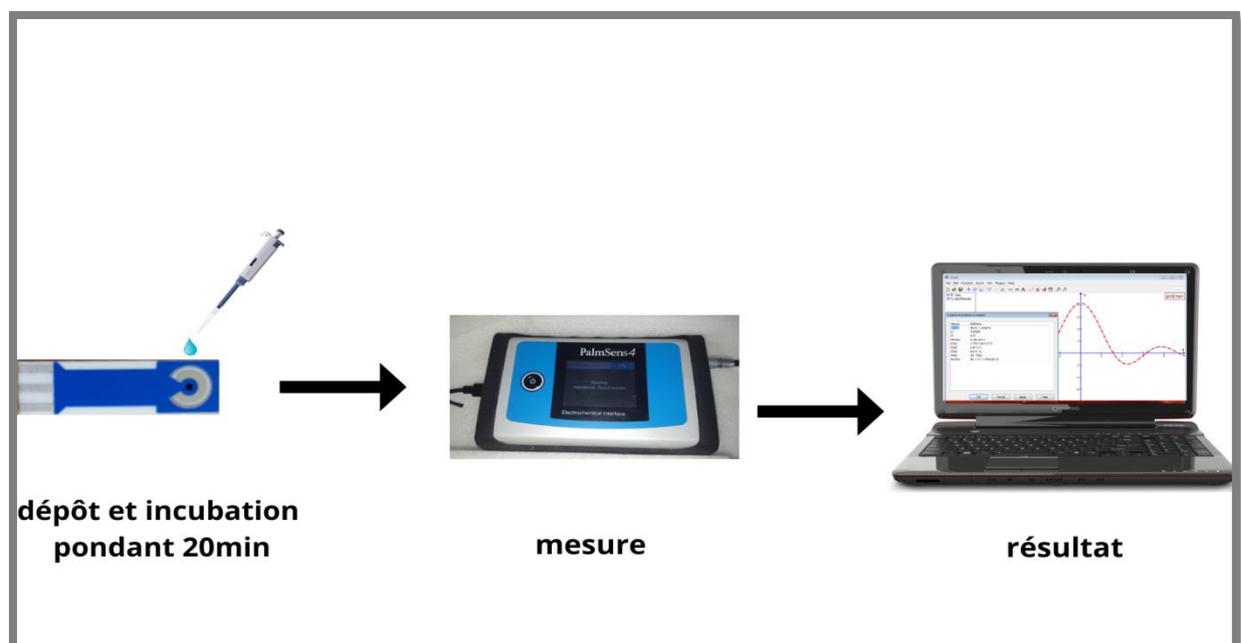


Figure II.8 : processus de détection

-
- [1] BOURAOUI, Sarra. Elaboration, étude et développement de capteurs (bio) chimiques à base de substances actives de plantes pour la détection sélective de quelques polluants dans les milieux hydriques. 2017. Thèse de doctorat. Université mohamed esseddik ben yahia jjjel
- [2] RANI, S., ABDULLAH, W. F. H., ZAIN, Z. M., et al. Integrated circuit design of 3 electrode sensing system using two-stage operational amplifié. In : IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018. p. 012017.
- [3] CUI, Yue. Electronic materials, devices, and signals in electrochemical sensors. IEEE Transactions on Electron Devices, 2017, vol. 64, no 6, p. 2467-2477.
- [4] HAFFAR, Hichem. Electropolymérisation et caractérisation de nouveaux polymères sur substrat transparent (FTO) pour usage dans les cellules photovoltaïques organiques. 2014. Thèse dedoctorat. Université de msila.
- [5] SEBASTIAN, Maria et MATHEW, Beena. Ion imprinting approach for the fabrication of an electrochemical sensor and sorbent for lead ions in real samples using modified multiwalled carbon nanotubes. Journal of materials science, 2018, vol. 53, no 5, p. 3557-3572.
- [6] KHEDIMALLAH, Nawal. Biocapteurs à base de nanomatériaux et de substances végétales. 2017. Thèse de doctorat. université mohamed esseddik ben yahia jjjel.
- [7] GAO, Wei, SATTAYASAMITSATHIT, Sirilak, et WANG, Joseph. Catalytically propelled micro-/nanomotors: how fast can they move?. The Chemical Record, 2012, vol. 12, no 1, p. 224-231.
- [8] OULARBI, Larbi. Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie: application aux capteurs électrochimiques. 2018. Thèse de doctorat. Sorbonne Université; Université Hassan II (Casablanca, Maroc).
- [9] DJAMEL EDDINE, Hamza. Electrodeposition et électropolymérisation de monocouches organiques conductrices. 2018. Thèse de doctorat. Université Ferhate Abbas -Sétif 1
- [10] PILON, Catherine. Électrodeposition et électropolymérisation de monocouches organiques conductrices. 2006. Thèse de doctorat. Université du Québec à Montréal.
- [11] BARKER, G. C. Proceedings of the Congress on Modern Analytical Chemistry in Industry, St. Andrews, 1957.These de doctorat
- [12] Chakroun , Hajer. Préparation, étude du matériau Chitosane et son application dans le domaine des biocapteurs. 2020. Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard Lyon1.
- [13] DJAFOUR,Kawter.LAGSIER,Sabah. Étude d'électropolymérisation de noir ériochrome T sur les électrode.2015.Mémoire de master. Université Echahid Hamma Lakhdar.
-



Chapitre III

Résultats et discussions



III.1 Introduction

Comme mentionné précédemment nous avons développé un capteur électrochimique pour la détection spécifique et sensible du Cd^{2+} préparé à base de polymères conducteurs à empreinte ionique (II/PEDOT). Ce chapitre est consacré aux résultats de l'électropolymérisation, d'extraction et de détection du cadmium, afin d'optimiser l'électrosynthèse ainsi que les propriétés des films de détection à base de polymères conducteurs à empreinte ionique. Une discussion détaillée sera présentée sur les caractéristiques des dispositifs développés avec les propriétés obtenues du capteur.

III.2 Électropolymérisation de l'EDOT

En électropolymérisation, le monomère EDOT est oxydé par un potentiel appliqué et la polymérisation a lieu à l'électrode. L'électropolymérisation nécessite un montage à trois électrodes (contre-électrode, électrode de référence et électrode de travail) avec une solution d'électrolyte. La solution d'électrolyte contient habituellement des petites molécules sous forme d'électrolytes. L'électrolyte utilisé est le perchlorate de lithium (LiClO_4). Les anions d'électrolyte sont dopés en PEDOT comme contre-ions pour stabiliser la charge [1].

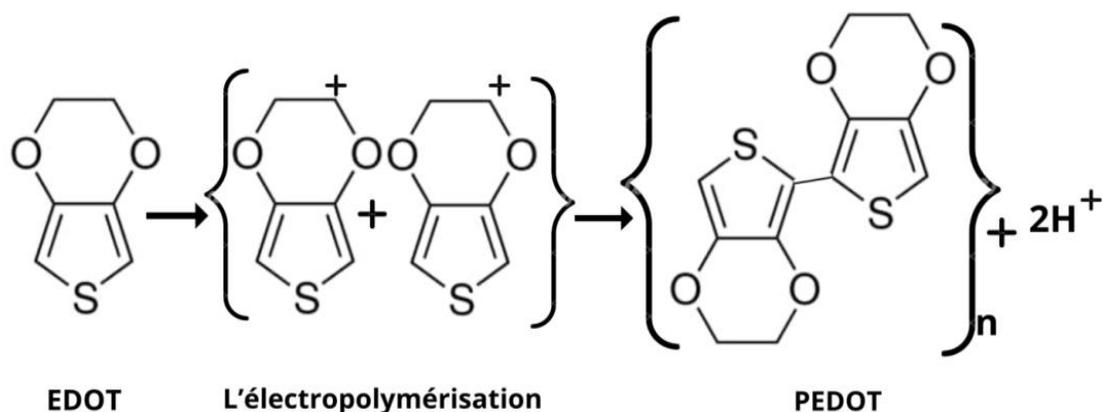


Figure III.1 Mécanisme de l'électro-polymérisation de l'EDOT

Les processus d'électropolymérisations de l'EDOT sur la surface du platine (électrode de travail) ont été étudiés dans des solutions organiques par voltamétrie cyclique avec un potentiel allant de -0,6 V à 1,2 V et une vitesse de balayage fixe de 0,05 V/s.

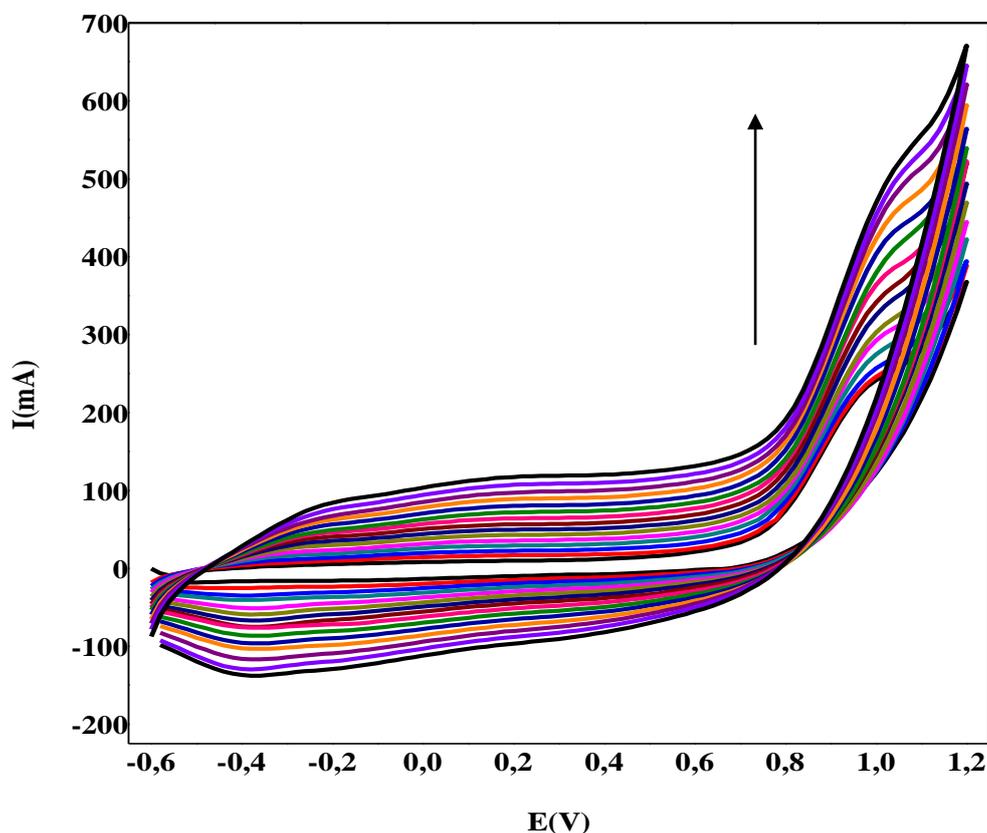


Figure III.2 : Voltammogramme de l'électropolymérisation de l'EDOT sur la surface d'une électrode en platine en présence du cadmium.

D'après la Figure III.2 qui représente le voltammogramme cyclique enregistré lors de l'électropolymérisation de l'EDOT, on peut voir un pic d'oxydation irréversible qui apparaît à environ 1 V, correspondant à l'oxydation des unités thiophène ancrées de manière covalente à la surface de l'électrode. Lors des cycles qui suivent, l'oxydation a lieu à un potentiel de plus en plus cathodique. Ceci est expliqué par le fait que les oligomères, déjà formés, s'oxydent à un potentiel inférieur à celui du monomère [2]. Les voltammogrammes révèlent en outre un système quasi réversible aux alentours de -0,3 V relatif à l'activité redox du polymère. L'augmentation de l'intensité de courant au cours des cycles est une preuve de la croissance d'un film de polymère conducteur à la surface de l'électrode. Après quatre voltammogrammes cycliques, un film PEDOT de couleur noire s'est formé sur la surface de l'électrode en platine.

III.3 Caractérisation des capteurs basés sur le IIP et le NIP

III.3.1 Caractérisation physicochimique par FTIR

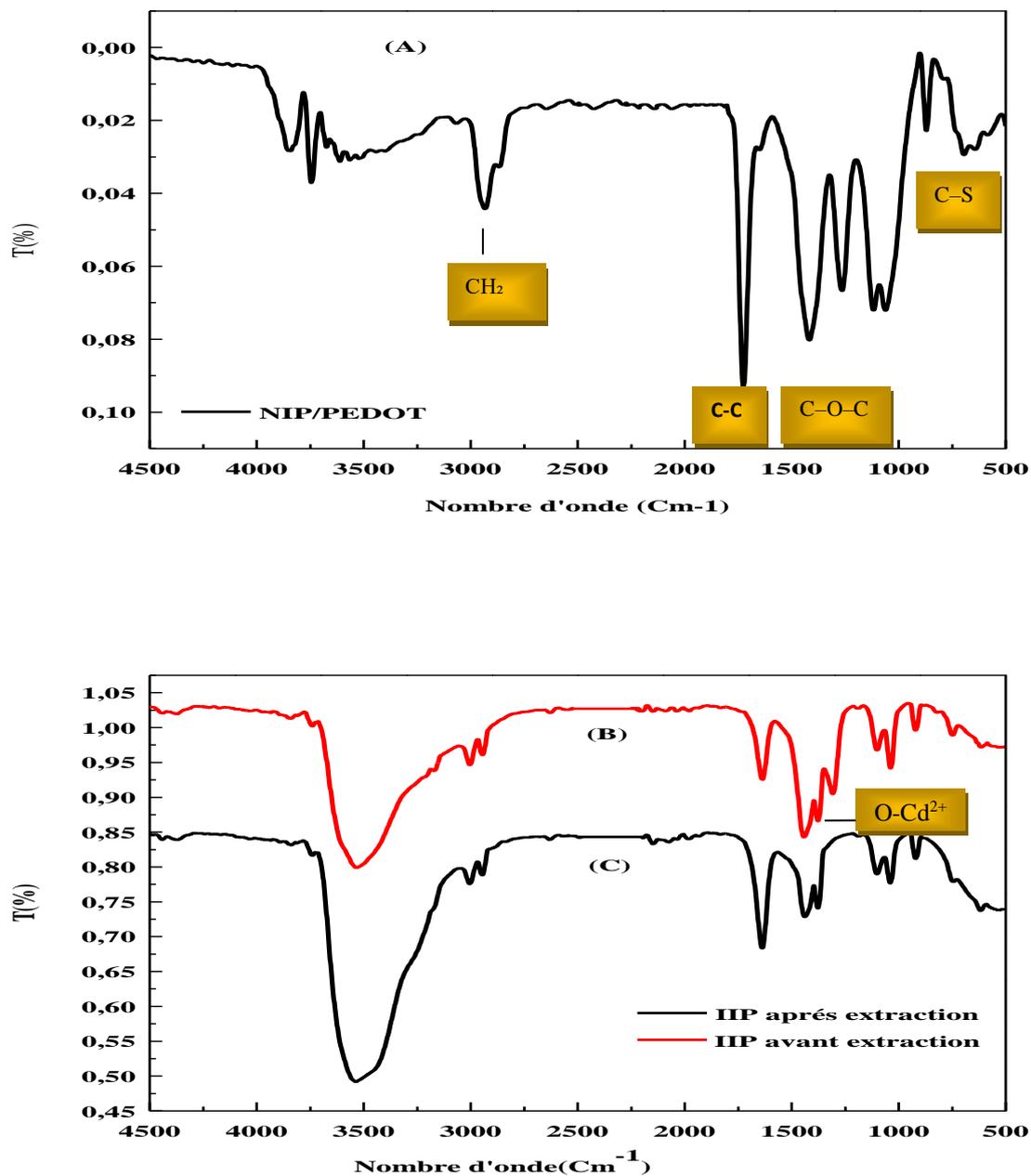


Figure III.3: Les spectres FTIR du NIP /PEDOT (A), IIP / PEDOT avant extraction du Cd^{2+} (B) et IIP /PEDOT après extraction du Cd^{2+} (C).

La figure III.3 illustre les spectres FTIR du NIP /PEDOT (A), IIP / PEDOT avant d'extraire le cadmium Cd^{2+} (B) et IIP /PEDOT après l'extraction du Cd^{2+} (C). Le spectre FTIR de PEDOT (Figure III.3(A)) a montré plusieurs bandes caractéristiques. Une bande vers 1414 cm^{-1} peut être attribuée à la structure quinoïde C – C dans le cycle thiophène. La bande observée vers 1265 cm^{-1} peut être attribué à la liaison d'étirement C–O–C, et les bandes correspondantes à la liaison C–S ont été observées vers 879 et 700 cm^{-1} et qui sont attribuées à des vibrations dans l'anneau thiophène. La bande observée à 1120 cm^{-1} est associée à la vibration d'étirement dans le groupe éthylènedioxy de l'EDOT. La bande à 1629 cm^{-1} peut être attribuée au niveau dopé du PEDOT [3].

Les bandes à $2850\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$ sont associées à l'étirement --CH_2 du pont éthylènedioxy. En dehors de ces pics, une large bande à 3600 cm^{-1} peut être attribuée à l'étirement OH pendant le lavage par l'eau distillé

Après l'impression, (Figure III.3(B)) on peut remarquer l'apparition d'une bande vers 1380 cm^{-1} , qui peut être liée à la création d'une liaison O- Cd^{2+} . Alors qu'après l'extraction de l'ion cible, (Figure III.3 (C)), les pics correspondant semblent avoir disparu. L'analyse ci-dessus peut prouver l'existence et l'interaction appropriée des sites de reconnaissance sélective dans le film IIP, qui sont créées au cours du processus d'impression [4].

III.3.2 Caractérisation électrochimique

La voltampérométrie cyclique (CV) est utilisée pour évaluer le taux de transfert d'électrons pour l'électrode modifié. Cela a été réalisé en immergeant l'électrode modifiée dans du ferro-ferricyanure et en exécutant la CV de -0.6 à 1 V à une vitesse de balayage de 50 mV/s pendant 5 cycles. Le voltammogramme (Figure III.4) montre comment les pics d'oxydoréduction ont augmenté en terme d'intensité de courant anodique après l'électropolymérisation du 3,4-éthylènedioxythiophène (une augmentation de $7.3823\text{ }\mu\text{A}$ à $75.93\text{ }\mu\text{A}$), ce qui prouve l'efficacité de PEDOT dans l'amélioration de la surface active, grâce aux sites de liaison (I) dans le polymère [5]. La valeur minimale des pics d'oxydoréduction est observée pour le film IIP avant l'extraction ($I_a=34.038\text{ }\mu\text{A}$). Ce dernier est à l'origine de l'abaissement des propriétés de transfert de charge électrique de la microélectrode car les ions cadmium occupent la plupart des sites actifs libres, ce qui entraîne un grand nombre de liaisons condensées. Après extraction du cadmium Cd^{2+} de la matrice, une augmentation significative des pics d'oxydoréduction est observée ($I_a = 59.1257\text{ }\mu\text{A}$) suggérant que l'extraction a eu lieu et que des cavités (sites de reconnaissance) ont été

générées dans la matrice polymère. Le tableau II.1 résume les différentes valeurs du courant anodique (I_a), du potentiel anodique (E_a), du courant cathodique (I_c) et du potentiel cathodique (E_c) pour chaque voltammogramme.

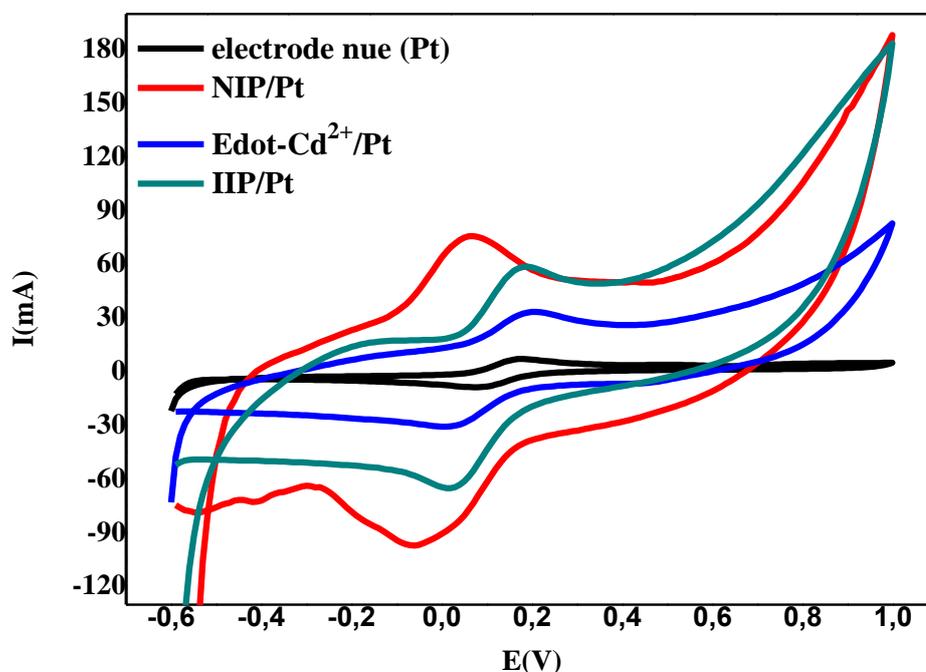


Figure III.4: Voltampérogramme cycliques pour différentes électrodes en présence de sonde redox de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$

Tableau III.1: Variation des paramètres électrochimiques des courbes voltamétrie cyclique après chaque étape de modification.

CV	Electrode nue	EDOT/Pt (NIP)	IIP avant extraction	IIP après extraction
$E_a(\text{mV})$	0.1747	0.0609	0.2051	0.1893
$E_c(\text{mV})$	0.0900	-0.0624	0.0116	0.01693
$I_a(\mu\text{A})$	7.3823	75.93	34.038	59.1257
$I_c(\mu\text{A})$	-7.9013	-96.48	-30.77	-64.87

III.4 Effet des paramètres opératoire sur la détection du Cadmium

Il existe plusieurs facteurs qui influent fortement sur la détection sélective du cadmium par une électrode modifiée par un polymère à empreinte ionique notamment le pH du milieu, le rapport entre la concentration du monomère et du cadmium, le temps d'extraction, sans oublier le temps d'incubation. L'effet de ces paramètres opératoires sera développé et discuté dans cette partie du chapitre. Il est à noter que quand un paramètre est modifié, les autres paramètres sont fixés à leurs valeurs optimales.

III.4.1 Effet du pH du milieu d'incubation (Acétate 0.1M)

Le pH du milieu d'incubation constitue le paramètre le plus important pour la détection des ions du cadmium en agissant directement sur l'intensité du courant et le potentiel de détection. On prépare une concentration bien définie du cadmium ($10\mu\text{g/l}$) dans différents solutions tampons d'acétate (0.1M) de pH allant de 3,5 à 6. La Figure III.5 représente la variation de l'intensité du courant en fonction du pH.

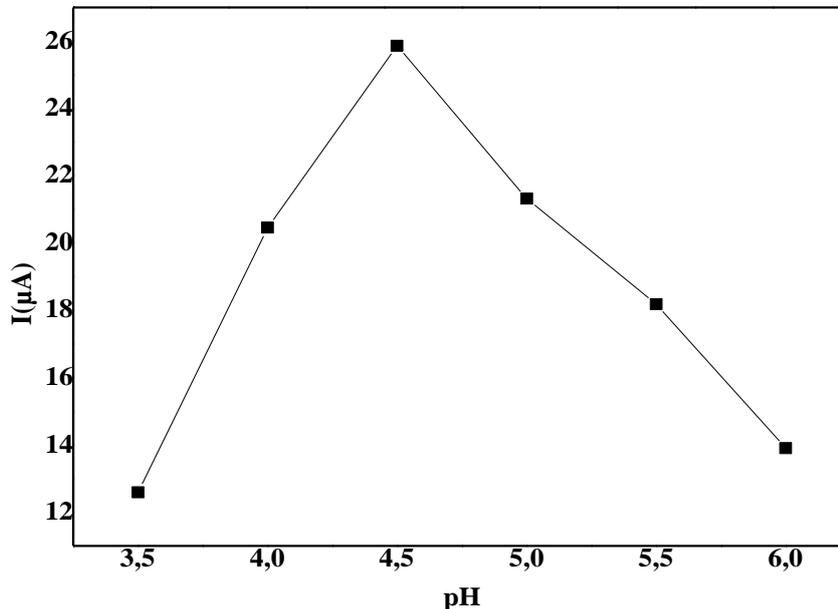


Figure III.5 : Variation de l'intensité du courant de la détection de $10\mu\text{g/l Cd}^{2+}$ en fonction de la valeur du pH du tampon acétate.

L'intensité du courant d'oxydation du Cd^{2+} est fortement influencée par la valeur du pH de la solution tampon acétate. De pH 3,5 à pH 4,5 l'intensité du courant augmente progressivement et le courant maximal est observé à pH 4,5. Au-dessus de ce pH, le courant devient bruité probablement due à la formation d'hydroxydes de cadmium qui peuvent être peu solubles. Ces hydroxydes peuvent précipiter sur la surface de l'électrode, en provoquant une diminution significative de la quantité d'ions métalliques en phase liquide pouvant atteindre la surface de l'électrode. Par conséquent, une solution tampon acétate de pH de 4,5 a été choisie comme électrolyte support pour les manipulations à venir.

De nombreuses études concernant la détection des métaux lourds à base des capteurs électrochimiques ont été reportées dans la littérature et ont révélé un pH optimal égale à 4,5. En effet, Hadnine et al, lors de la détection du plomb par une matrice à base de l'ensemble chitosane-polyphénols de myrte comme polymère dans lequel les ions de plomb sont imprimés, a démontré que le pH optimal est de l'ordre de 4,5 [6].

III.4.2 Effet du rapport entre l'EDOT et l'ion Cd^{2+}

Afin de trouver le rapport optimal de l'ion cible (Cd^{2+}) par rapport à l'EDOT, diverses électrodes sont préparées en modifiant la concentration du cadmium (0.5 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10)mM et on fixe la concentration du l'EDOT à 10 mM .Ce rapport peut en effet affecter l'affinité et la capacité des films IIPs lors du processus de reliure.

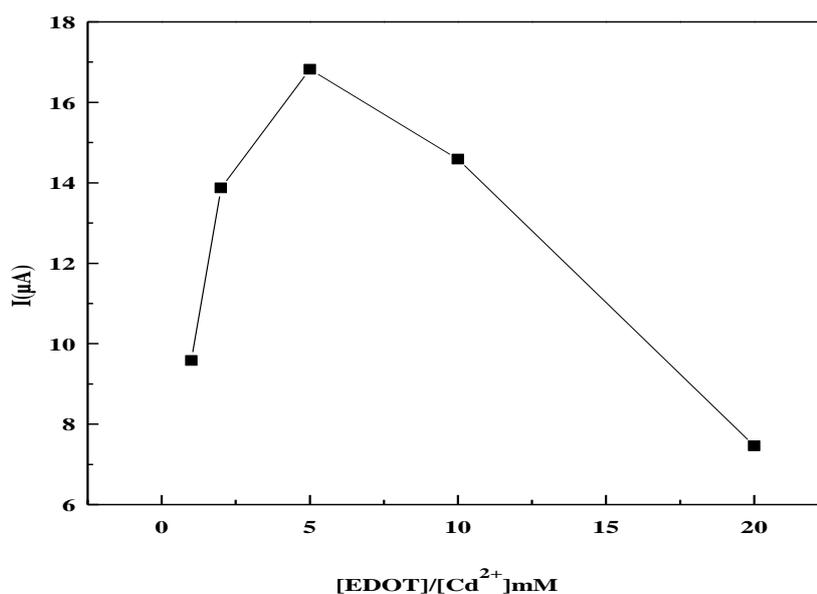


Figure III.6: Variation de l'intensité du courant de la détection de $10\mu\text{g/l}$ Cd^{2+} en fonction du rapport entre EDOT et Cd^{2+}

D'après la figure III.6 qui représente la variation de l'intensité du courant de la détection en fonction du rapport entre EDOT et Cd^{2+} , nous observons au début une augmentation significative du signal de courant lorsque le rapport est passé de 1 à 5 mM du fait de l'occupation des pores du monomère par l'ion cible [7]. Nous constatons par la suite un diminution relative avec des rapport de 10 et 20 mM tout en diminuant la concentration du cadmium . La formulation qui a donné un courant de crête élevé est (10 : 2mM) et ce rapport de 5 a été sélectionné comme rapport optimal.

III.4.3 Effet du temps d'extraction

Dans cette étude, les ions de cadmium (II) ont été extraits de la matrice polymérique par immersion (lavage) des films IIPs dans l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) à une concentration de 0.1 M et puis par rinçage avec de l'eau distillée. Nous avons tout d'abord optimisé la durée d'immersion dans l'EDTA. Pour se faire, nous avons fait varier les temps d'immersion de 5 à 30 minutes. Nous avons rincé ensuite avec l'eau distillée, puis caractérisé l'ensemble de film par SWV et prélevé la valeur maximale du pic de courant. Les résultats obtenus sont les suivants :

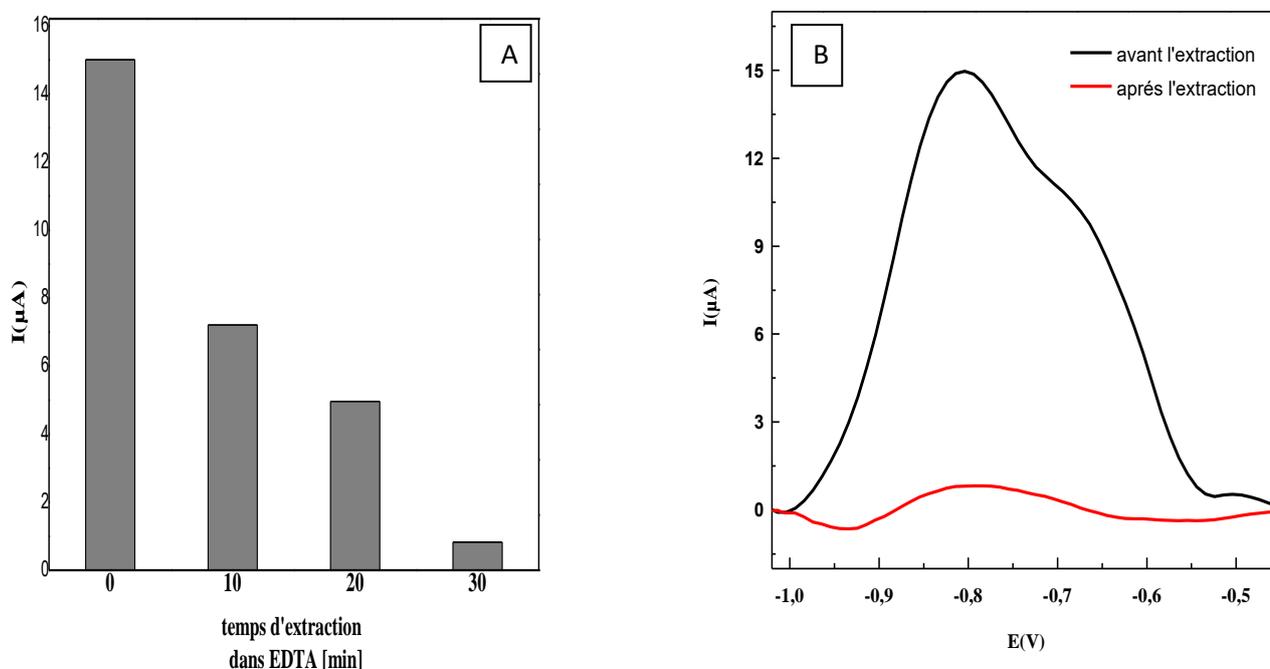


Figure III.7 : A) Histogrammes de variations de l'intensité du pic d'oxydation du cadmium en fonction du temps d'extraction. B) SWV de l'IIP avant et après extraction des ions cadmium

Les allures obtenues sur ces histogrammes (Figure III.7 (A)) mettent en évidence l'effet positif de l'EDTA sur l'extraction des ions cadmium. On remarque une diminution progressive de l'intensité du courant avec la durée d'immersion dans l'EDTA. Le minimum a été atteint pour une durée de 30 minutes. Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que l'EDTA complexe les ions Cd(II) pour former le complexe EDTA-Cd(II)[8]. Le rinçage avec l'eau permet d'extraire ce complexe et libérer les empreintes créés dans la matrice comme ce qui est montré dans la figure :III.7 (B) où nous observons un pic d'oxydation remarquable à environ -0,8 V vs Ag/AgCl avant l'extraction, correspondant au cadmium piégé dans la matrice polymère. Après l'extraction, nous avons remarqué une quasi disparition du pic d'oxydation du cadmium ce qui implique la disparition de ces derniers.

III.4.4 Effet du temps d'incubation

Le temps d'incubation est également considéré comme l'un des paramètres les plus influents car il est lié à la sensibilité et à la limite de détection du capteur. L'effet du temps d'incubation sur l'intensité du courant de détection de $10\mu\text{g L}^{-1}$ du Cd^{2+} en utilisant le IIP/PEDOT a été étudié entre 5 à 60 min. La Figure III.8 représente les résultats obtenus :

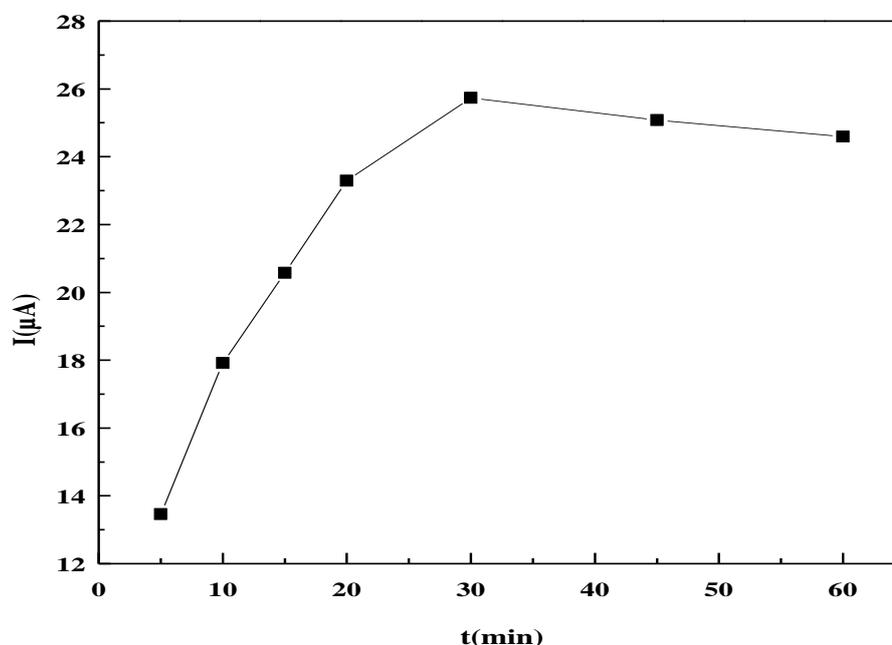


Figure III.8 : Variation de l'intensité du courant de détection de $10\mu\text{g/l}$ Cd^{2+} en fonction du temps d'incubation

L'intensité du pic anodique augmente avec le temps d'incubation dans la plage de 5 min à 30 min, indiquant l'augmentation de la quantité d'ions métalliques réduite sur la surface de l'électrode modifiée et les sites de reconnaissances en cours de remplissage. La valeur maximale du courant a été obtenue à un temps d'incubation de 30min. Cependant, une augmentation du temps d'accumulation au-dessus de cette valeur a conduit à la diminution de l'intensité du courant en raison de la saturation de la surface de l'électrode par les ions métalliques réduits.

III.5 Courbes d'étalonnage et caractéristiques analytiques

III.5.1 Performances analytiques

Après avoir étudié et optimisé les différentes conditions expérimentales qui influencent la détection du Cd^{2+} , nous nous sommes intéressés à la détermination des caractéristiques analytiques de notre capteur en réalisant les courbes d'étalonnage. Ces derniers ont été élaborés en appliquant l'IIP/PEDOT/Pt pour la détermination de différentes concentrations du Cd^{2+} en utilisant la voltammétrie à onde carré (SWV) dans les conditions expérimentales optimales décrites précédemment. La Figure III.9 représente les voltammogrammes de la détermination du Cd^{2+} , obtenus par ajouts successifs de quantité déterminé du Cd^{2+} , dans une gamme de concentration allant de 0.5 à 75 $\mu\text{g L}^{-1}$.

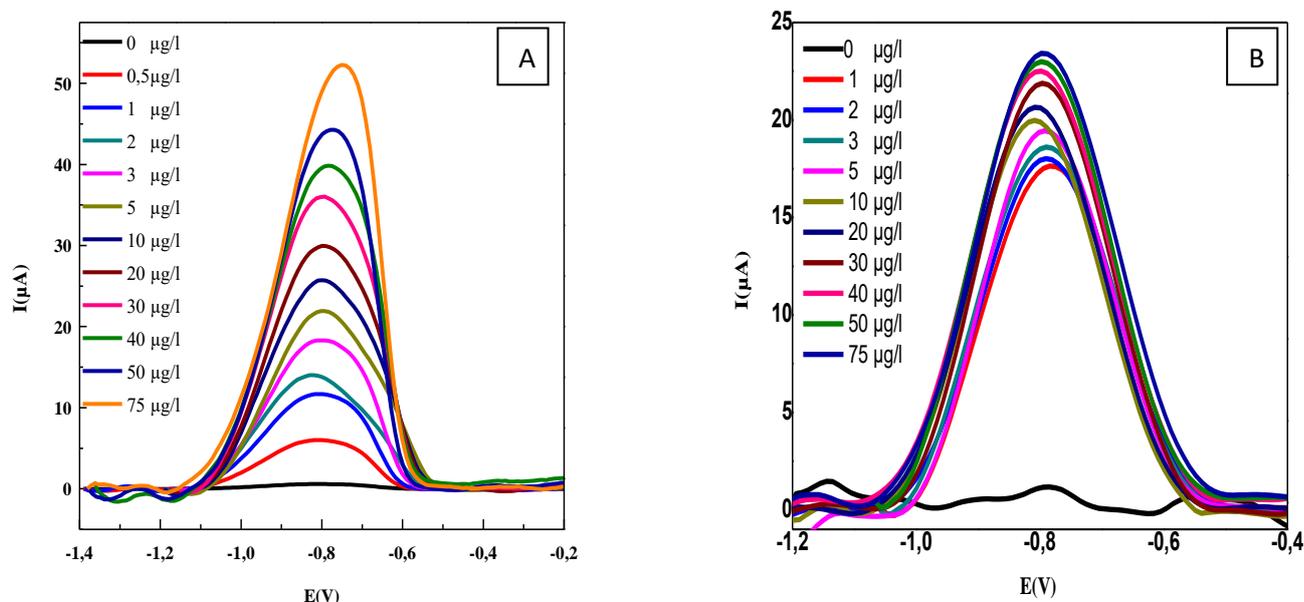


Figure III.9: Pics du SWV obtenus avec l'électrode en platine modifiée IIP (A) et NIP (B) en présence de concentrations croissantes de Cd(II) (de 0.5 à 75 $\mu\text{g/l}$) dans une solution d'acétate (0,1M ; pH 4,5).

Nous pouvons remarquer dans cette figure (A et B) un pic d'oxydation des ions cadmium vers 0.8 V. On observe aussi, dans la voltammogramme (A), que l'augmentation des concentrations du cadmium induit à une augmentation des pics de courant indique que les ions Cd(II) ont bien été retenus dans les sites correspondants formés lors de l'électropolymerisation. Par ailleurs, les résultats des mesures de capteur NIP montre que l'intensité de courant du pic d'oxydation reste quasiment inchangée pour les différentes concentrations du Cd²⁺, ce qui confirme l'absence des cavités spécifiques capables de reconnaître le cadmium, d'où l'absence de la sensibilité du capteur à base du NIP. En outre, la sensibilité élevée du capteur IIP d'une valeur de 8,418 mA/M été observée par rapport à celle du NIP (3,321 mA/M), révélant que la réponse électrochimique résultante ne dépend pas de l'interaction non spécifique entre le polymère et les ions Cd²⁺.

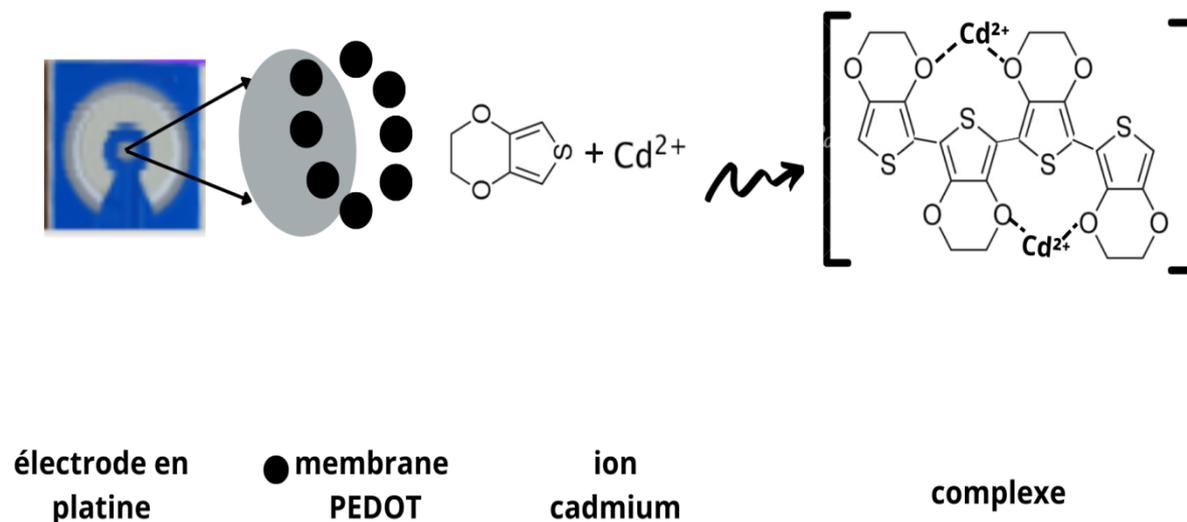


Figure III.10 : Mécanisme réactionnel de fixation des ions Cd²⁺ dans les sites du poly (EDOT/IIP) [9]

III.5.2 Courbe d'étalonnage et limite de détection

La droite d'étalonnage résultante de la détection du Cd^{2+} est représentée sur la Figure III.11. Elle exprime l'intensité du courant d'oxydation du cadmium en fonction du log de sa concentration dans le milieu aqueux pour les deux capteurs IIP et NIP :

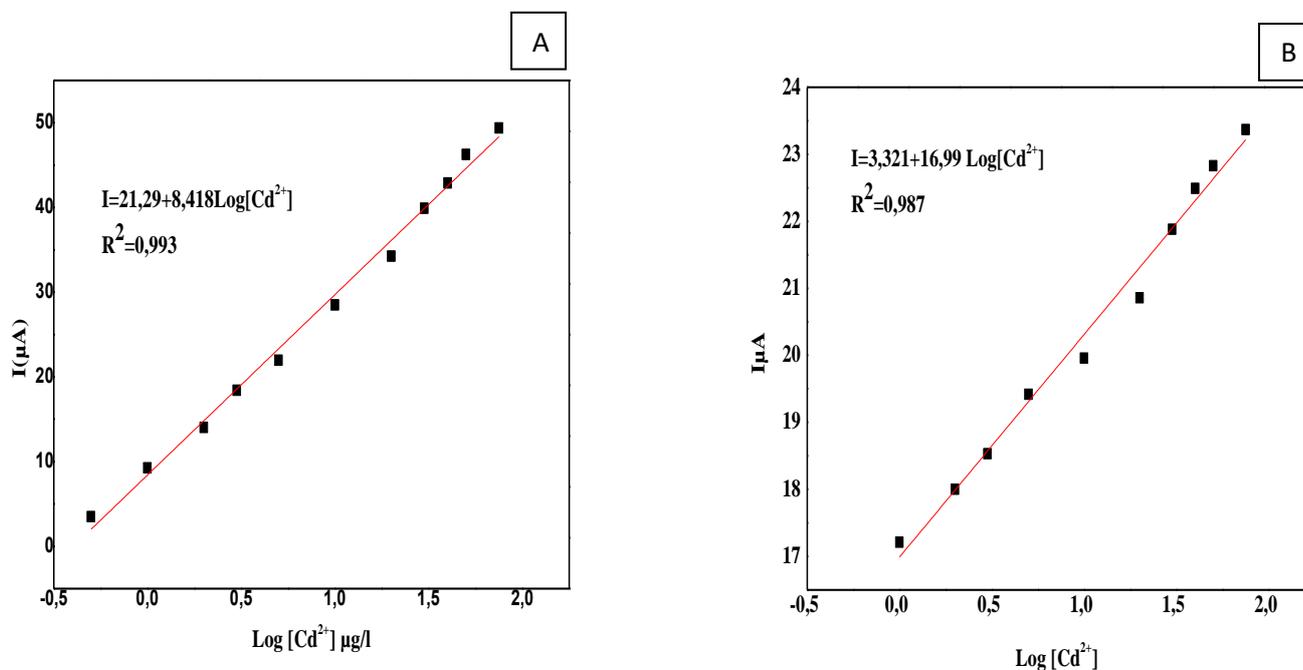


Figure III.11: Courbes d'étalonnages obtenues avec deux électrodes en platine modifiées (A) pour IIP et (B) pour NIP, en présence de concentrations croissantes du cadmium

Comme le montre la droite d'étalonnage, l'intensité du courant d'oxydation du Cd^{2+} augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration, ce qui donne les équations linéaires suivantes :

$I(A) = 21,29 + 8,418 \text{Log}[\text{Cd}^{2+}]$, avec un coefficient de régression linéaire de $R^2 = 0,993$.

$I(B) = 3,321 + 16,99 \text{Log}[\text{Cd}^{2+}]$, avec un coefficient de régression linéaire de $R^2 = 0,987$.

On remarque une différence entre les deux modes de détection NIP et IIP ce qui est bien illustré sur les figures A et B. On peut, par conséquent, affirmer que la différence de détection est due à l'impression prouvant que les empreintes réalisées offrent une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée aux ions Cd^{2+} d'être retenus.

La limite de détection est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\text{LOD} = 3 \text{ Sa/b}$$

Sa et b étant respectivement l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite d'étalonnage.

Le facteur multiplicateur 3 correspond à un risque de 0,13 % de conclure à la présence de la substance recherchée alors qu'elle est absente [10].

L'application de la relation précédente donne une limite de détection de 0.05 µg/L et une limite de quantification égale à 0.17µg/L.

Les performances analytiques du capteur (IIP/PEDOT/Pt) ont été comparées à d'autres capteurs modifiés rapportées dans la littérature pour la détection du Cd²⁺ comme est montré dans tableau III.2.

Tableau III.2 : Comparaison de performances analytiques de l'IIP/PEDOT/Pt à celles d'autres électrodes modifiées rapportés dans la littérature pour la détection du Cd²⁺ (la limite de détection et le domaine de linéarité sont donnés en µg/L

Capteur	Méthode	LOD (µg L ⁻¹)	Domaine de linéarité (µg L ⁻¹)	LOQ (µg L ⁻¹)	Réf
polyphenol–polyvinyl chloride/BDD	DPV	0.00139	0.00139 -6.616	/	[11]
poly (1,2-diaminoanthraquinone)/GCE	SWV	0.23	2 - 100	/	[12]
AgNPsP-1,8-DAN/GCE	SWV	3.48	274.98 - 1649.9	/	[13]
BiONPs-CS/GCE	DPV	11.82	189.14- 1323.9	/	[14]
4'-(4-vinylphenyl)-2,2':6',2"-terpyridine/CPE	DPV	0.12	0.25–31.505	/	[15]
MnCO ₂ O ₄ /GCE	DPV	0.72	2.3-120	0.91	[16]
PEDOT/Pt	SWV	0.05	0.5-75	0.17	Notre travail

Signalant à ce niveau que ce capteur a une valeur de LOD largement inférieures à la valeur maximale acceptée par l'OMS dans l'eau potable. On peut remarquer aussi que notre capteur présente une limite de détection inférieure à la plupart des capteurs précédemment rapportés. Ce résultat, prouve la grande sensibilité et la fiabilité de ce capteur à détecter des faibles concentrations du Cd^{2+} .

III.6 Facteur d'impression

Pour vérifier d'avantage la sélectivité de reconnaissance, l'efficacité de l'effet d'impression a été quantifiée en évaluant le facteur d'impression (IF) du film imprimé. La valeur moyenne IF pour les ions Cd^{2+} détectée par le capteur IIP/PEDOT/Pt a été déterminée à l'aide de l'équation : $IF = \Delta I(\text{IIP})/\Delta I(\text{NIP})$ Où, $I(\text{IIP})$ représente le courant du film poly(EDOT/ Cd^{2+}) à empreinte ionique et $I(\text{NIP})$ représente le courant du film poly(EDOT) non imprimé qui sont directement proportionnels à la concentration du modèle lié aux ions Cd^{2+} [17].

Le IF moyen du capteur actuel est de 2,78 pour les concentrations de 0 et $75\mu\text{g L}^{-1}$. Confirmant le fait que le Pt-IIP a une capacité d'absorption significativement élevée envers l'analyte Cd^{2+} .

- [1] NIE, Shisong, LI, Zaifang, YAO, Yuyuan, et al. Progress in synthesis of conductive polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). *Frontiers in Chemistry*, 2021, p. 1137.
- [2] SEKLI-BELAIDI, Fadhila. Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly (3, 4-éthylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique: application à l'étude des propriétés anti oxydantes du sérum sanguin. 2011. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [3] ABDIRYIM, Tursun, ALI, Ahmat, JAMAL, Ruxangul, et al. A facile solid-state heating method for preparation of poly (3, 4-ethelenedioxythiophene)/ZnO nanocomposite and photocatalytic activity. *Nanoscale research letters*, 2014, vol. 9, no 1, p. 1-8.
- [4] ZHAO, Qin, JAMAL, Ruxangul, ZHANG, Li, et al. The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method. *Nanoscale research letters*, 2014, vol. 9, no 1, p. 1-9.
- [5] PARDIEU, Elodie. Conception et développement d'un capteur électrochimique à base de polymères conducteurs à mémoire de forme pour la détection de petites molécules: application au cas de l'atrazine. 2010. Thèse de doctorat. Conservatoire national des arts et métiers-CNAM.
- [6] SELMA, HADNINE. Extraction et modification des substances naturelles et leur application à la détection des métaux lourds. 2019. Thèse de doctorat. Université de Jijel.
- [7] REGASA, Melkamu Biyana, SORETA, Tesfaye Refera, FEMI, Olu Emmanuel, et al. Novel multifunctional molecular recognition elements based on molecularly imprinted poly (aniline-co-itaconic acid) composite thin film for melamine electrochemical detection. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2020, vol. 27, p. 100318.
- [8] SAKHRAOUI, Housseem Eddine El Yamine. Synthèse, caractérisation des polymères à empreintes moléculaires et leurs applications en environnement. 2021. Thèse de doctorat. Université de Jijel.
- [9] DAHAGHIN, Zohreh, KILMARTIN, Paul A., et MOUSAVI, Hassan Zavvar. Determination of cadmium (II) using a glassy carbon electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, vol. 810, p. 185-190.
- [10] BOURAOUI, Sarra. Elaboration, étude et développement de capteurs (bio) chimiques à base de substances actives de plantes pour la détection sélective de quelques polluants dans les milieux hydriques. 2017. Thèse de doctorat. université mohamed essedik ben yahia Jijel.
- [11] KHEDIMALLAH, Nawal. Biocapteurs à base de nanomatériaux et de substances végétales. 2017. Thèse de doctorat. Université mohamed essedik ben yahia jijel.
- [12] HASSAN, Khalid Mahmoud, GABER, Seleem Elsaid, ALTAHAN, Mahmoud Fatehy, et al. Novel Sensor Based on Poly (1, 2-Diaminoanthraquinone) for Individual and Simultaneous Anodic Stripping Voltammetry of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺. *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, no 6, p. 1155-1162.
- [13] HASSAN, Khalid M., ELHADDAD, Ghada M., et ABDELAZZEM, Magdi. Voltammetric determination of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with a glassy carbon electrode modified with
-

silver nanoparticles deposited on poly (1, 8-diaminonaphthalene). *Microchimica Acta*, 2019, vol. 186, no 7, p. 1-10.

[14] HAO, Chen, SHEN, Yuru, SHEN, Junxi, et al. A glassy carbon electrode modified with bismuth oxide nanoparticles and chitosan as a sensor for Pb (II) and Cd (II). *Microchimica Acta*, 2016, vol. 183, no 6, p. 1823-1830.

[15] SAMANDARI, Leila, BAHRAMI, Azam, SHAMSIPUR, Mojtaba, et al. Electrochemical preconcentration of ultra-trace Cd²⁺ from environmental and biological samples prior to its determination using carbon paste electrode impregnated with ion imprinted polymer nanoparticles. *International journal of environmental analytical chemistry*, 2019, vol. 99, no 2, p. 172-186.

[16] VELMURUGAN, Murugan et CHEN, Shen-Ming. Synthesis and characterization of porous MnCo₂O₄ for electrochemical determination of cadmium ions in water samples. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no 1, p. 1-8.

[17] BEDUK, Tutku, GOMES, Matilde, DE OLIVEIRA FILHO, José Ilton, et al. A Portable Molecularly Imprinted Sensor for On-Site and Wireless Environmental Bisphenol A Monitoring. *Frontiers in chemistry*, 2022, vol. 10.



Conclusion et perspective



Dans le présent travail, un capteur électrochimique est présenté. Il combine la sensibilité et la détection en temps réel offertes par l'utilisation d'une transduction électrochimique. Le cadmium a été choisi comme molécule cible. Dans la matrice du polymère conducteur, nous avons utilisé l'EDOT connu pour se lier aux ions cadmium. Le film poly (EDOT/Cd²⁺) est formé par électropolymérisation. La libération ultérieure de Cd²⁺ par extraction laisse des sites de reconnaissance vides et très spécifiques dans la matrice polymère.

L'analyse du film obtenu par CV montre des pics anodiques et cathodiques caractéristiques de l'oxydation et de la réduction du polymère formé. En utilisant la voltammétrie à onde carré (SWV) et sous des conditions expérimentales optimales. En effet, l'électrode modifiée par le film poly (EDOT/Cd²⁺) possède de bonnes performances analytiques pour la détermination des ions traces Cd²⁺, avec une très faible limite de détection de l'ordre de 0,05 µg L⁻¹ et une limite de quantification égale à 0.17 µg/l ainsi qu'un facteur d'impression estimé à 2,78.

De plus, le succès de l'impression et l'affinité du film IIPs pour les ions cadmium ont été confirmés par l'utilisation du polymère non imprimé (NIP).

Enfin, le capteur développé à base de II-poly (EDOT) est simple, facile à utiliser, possède une bonne sensibilité à l'analyte cible, comme il offre des alternatives compétitives en termes de réduction des coûts.

Cette étude ne doit pas s'arrêter là. Les dispositifs doivent être développés encore pour améliorer leur efficacité. Pour cela comme perspective à ce travail, la recherche trouvera naturellement d'autres extensions pertinentes pour le développement des capteurs à base des polymères à empreintes ioniques. Quelques pistes peuvent être explorées :

- Une nouvelle étude examine la sélectivité ainsi que la reproductibilité et la stabilité du film poly(EDOT) à empreinte ionique vis-à-vis du cadmium ;
- L'optimisation d'autres paramètres de détection comme l'effet de l'électrolyte support, le potentiel et la vitesse de balayage ;
- Nous prévoyons d'étendre ce travail à d'autres interférents chimiques tels que : le plomb (Pb²⁺), le Zinc (Zn²⁺) et le cuivre (Cu²⁺) ;

- L'application du capteur électrochimique obtenu pour la détection des ions cadmium dans des échantillons aqueux (milieu réel) ;
- Réaliser la détection par des méthodes conventionnelles pour faire une comparaison avec notre capteur développé.

Résumé

Titre : Développement d'un capteur électrochimique à base d'un polymère à empreinte ionique pour la détection sélective des ions cadmium(II)

Résumé

La pollution par les métaux lourds peut être toxique pour les humains et la faune, il est donc très important de développer des méthodes rapides et sensibles pour la détecter. Ce travail porte sur le développement des capteurs électrochimiques à base de polymères à empreintes ioniques pour la détection des ions trace métallique, en particulier les ions cadmium, dans le milieu aquatique. Une électrode en platine a été modifiée avec du poly (3,4 ethylenedioxythiophene), (II/PEDOT), utilisant une méthode d'électropolymérisation in situ avec des ions cadmium comme ion d'empreinte. L'extraction par solvant des ions cadmium a créé des ports dans la matrice polymère qui correspondent aux propriétés de l'ion cible (taille, forme et fonction). Tous ces phénomènes sont suivis et caractérisés par des méthodes électrochimiques CV et SWV dans les conditions d'expérience optimisées. L'électrode modifiée montre d'excellentes performances électrochimiques envers Cd^{2+} , dans une gamme linéaire de 0.05 à 75 $\mu g/l$, avec une très bonne limite de détection (LOD), une limite de quantification et un facteur d'impression estimée à 0,05 $\mu g/l^{-1}$, 0.17 $\mu g/l^{-1}$, 2.78 respectivement.

Mots clés : Métaux lourds ,Capteurs électrochimiques, Polymère à empreintes ionique, Electropolymérisation

عنوان: تطوير مستشعر كهروكيميائي يعتمد على بوليمر مطبوع بالأيونات للكشف عن أيونات الكاديوم

ملخص

يمكن أن يكون التلوث بالمعادن الثقيلة سامًا للإنسان والحياة البرية، لذلك من المهم جدًا تطوير طرق سريعة وحساسة للكشف عنها. يركز هذا العمل على تطوير مستشعرات كهروكيميائية قائمة على البوليمر المطبوع أيونًا للكشف عن أيونات المعادن النزرة ولا سيما أيونات الكاديوم، في البيئة المائية. تم تعديل قطب بلاتينيوم باستخدام بولي (3،4 إيثيلينديوكسيثيوفين)، (IIP / PEDOT)، باستخدام طريقة البلمرة الكهربية في الموقع مع أيونات الكاديوم كجزيء بصمة. أدى الاستخلاص بالمذيبات من أيونات الكاديوم إلى إنشاء منافذ في مصفوفة البوليمر تتوافق مع خصائص الجزيء المستهدف (الحجم والشكل والوظيفة). ويتم رصد جميع هذه الظواهر وتميزها بالطرق الكهروكيميائية CV و SWV في ظل ظروف التجربة المثلى. يُظهر المعدل أداءً كهروكيميائيًا ممتازًا تجاه Cd^{2+} ، في نطاق خطي من 0.05 إلى 75 ميكروغرام / لتر، مع حد الكشف (LOD)، حد التقدير الكمي، عامل انطباق يقدر بـ (0.05 ميكروغرام / لتر، 0.17 ميكروغرام / لتر، 2.78) على التوالي.

الكلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة، أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية، البوليمر المطبوع بالأيونات، البلمرة الكهربية

Titel: Development of an electrochemical sensor based on an ion-imprinted polymer for the selective detection of cadmium (II) ions

Abstract

Heavy metal pollution can be toxic to humans and wildlife, so it is very important to develop fast and sensitive methods to detect them. This work focuses on the development of electrochemical sensors based on ion-printed polymer for the detection of trace metal ions, in particular cadmium ions, in the aquatic environment. A platinum electrode was modified with poly (3,4 ethylenedioxythiophene), (PEDOT), using an in situ electropolymerization method with cadmium ions as the imprint ion. Solvent extraction of cadmium ions creates pores in the polymer matrix that correspond to the properties of the target ion (size, shape and function). All these phenomena are monitored and characterized by CV and SWV electrochemical methods under optimized experimental conditions. The modified electrode shows excellent electrochemical performances towards Cd^{2+} , in a range linear from 0.05 to 75 $\mu\text{g/l}$, with a limit of detection (LOD), a limit of quantification, an impression factor estimated at (0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$, 0.17 $\mu\text{g l}^{-1}$, 2.78) respectively.

Keywords: heavy metals, electrochemical sensors, ion-imprinted polymer, electropolymerization
