République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouhamed Seddik Ben Yahia-Jijel

Faculté Des Sciences et de la Technologie

Département Génie des Procédés

Mémoire de fin d'étude

Pour l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement

Option: Génie des Procédés l'Environnement

Thème

Etude d'une Electrode Modifiée Pour La Détection D'un Acide Aminé

Réalisé par:

- Melle Alima BOUGHERRA
- Melle Lylia ARADA

Encadré par:

Dr.Amina ABBACI

Promo 2020

Remercîment

Nous remercions d'abord le Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour nous avoir permis d'effectuer ce mémoire, de nous avoir achevé ce travail, aidé dans tous nos actes.

Un merci bien particulier adressé également à notre encadreuse **Dr Abbaci Amina**, nous tenons à exprimer notre gratitude et notre remerciement pour ses remarques, et l'intérêt qu'elle porte à nous, elle nous a guidé dans notre travail, nous a aidé à trouver des solutions pour avancer et nous fait preuve d'une grande compréhension et patience avec nous.

Nous exprimons nos remercîments à la directrice du laboratoire d'étude sur les Interactions Matériaux-Environnement Pr. Bouremmad Farida.
Nos remercîments vont également à tout les membres de l'équipe de laboratoire de la faculté science at technologie par leur aide et soutien particulièrement monsieur Boubalout Riyad le chef des laboratoires de la pédagogie « «Génie des Procédés' ».

Nous remercions Pr **A.Zazoua**, d'avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire et ainsi que le membre de jury **Dr A.Boukhemkhem** d'avoir accepté d'être l'examinateur de notre travail.

Enfin nous voulons exprimer notre reconnaissance envers nos proches, nos amis qui nous ont apporté leur support moral et intellectuel tout le long de notre travail.

Merci…

Dédicace

Je dédie ce projet.

A ma chère mère,
A mon cher père,
Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs, Pour son amour et ces sacrifices.

A mes frères, Karim et Yahia,
A mes chères cousines, Sabrina et Manel,
Pour ses encouragements et son amour, pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A mes chères amies
Nesrine, Dounia, Hadil, Aicha
Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études, Qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

A toute ma famille et mes collègues,

A tous ceux que j'aime.

Merci!

Arada Lylia

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mon cher père (رحمه الله و اسكنه فسيح جناته)

A ma maman qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'étude.

Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance

A mes frères, mes sœurs et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement

supportés et encouragés tout au long de mon parcours.

A ma famille, mes proches, mes collègues, et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

Merci!

Bougherra Alima

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I: synthèse bibliographique

I.1 Tryptophane.....3

I.1.1 Définition.....3

I.1.2 Caractéristiques de tryptophane.....4

I.1.3 Aliments riches en tryptophane.....4

I.1.4 Propriétés physico-chimiques de tryptophane.....4

I.2 Définition de capteur.....5

I.3 Différents types de capteurs.....5

I.3.1 Capteurs optiques.....5

I.3.2 Capteurs thermiques.....6

I.3.3 capteurs électrochimiques.....6

I.3.3.1 Définition de capteur chimique.....6

I.3.3.2 Présentation des capteurs électrochimiques.....7

I.3.3.3 Types des capteurs électrochimiques.....8

I.3.3.3.1 Capteurs potentiométriques.....9

I.3.3.3.2 Capteurs ampérométriques.....10

I.3.3.3.3 Capteurs impédimétriques.....10

I.3.3.3.4 Capteurs conductimétriques.....12

I.3.3.4 Caractéristiques des capteurs électrochimiques.....13

I.3.3.5 Electrodes chimiquement modifiés (ECM).....14

I.3.3.5.1 Définition.....14

I.3.3.5.2 Intérêts des électrodes chimiquement modifiés.....14

I.3.3.5.3 Types des électrodes chimiquement modifiés.....15

I.3.3.5.3.1 Electrodes chimiquement modifiés par adsorption.....15

I.3.3.5.3.2 Electrodes chimiquement modifiés par auto-assemblage ou greffage.....15
I.3.3.5.3.3 Electrodes chiquement modifiés par des films de polymères.....15
I.3.3.5.3.4 Electrodes à pate de carbone chimiquement modifiés.....16
I.3.3.5.3.5 Electrodes modifiés par les Zéolites.....16
I.3.3.5.3.5.1 Présentation de structure de Zéolite.....16
I.3.3.5.3.5.1.1 Définition de la Zéolite.....17
I.3.3.5.3.5.1.2 Propriétés physiques et chimiques de la Zéolite.....20
I.3.3.5.3.5.1.3 Applications de Zéolites.....21

Chapitre II: Techniques et conditions expérimentales

II.1 Techniques électrochimiques.....22
II.1.1 Voltammetrie cyclique.....22
II.1.1.1 Avantages de la voltammetrie cyclique.....24
II.2 Techniques non électrochimiques.....24
II.2.1 Microscopie électronique à balayage et microsonde dispersé.....24
II.2.2 Diffraction des rayons X (DRX).....25
II.3 Partie expérimentale.....26
II.3.1 Réactifs et produits chimiques utilisés.....26
II.3.2 Montage et appareillage électrochimique.....27
II.3.2.1 Cellule électrochimique.....28
II.3.2.1.1 Electrode de travail (ET).....28
II.3.2.1.2 Electrode de référence (ER).....29
II.3.2.1.3 Electrode auxiliaire.....30
II.3.3 Préparation de la Zéolite échangé.....30
II.3.4 Fabrication de l'électrode modifiée par la zéolite dopée avec du Ni et du Fer (Ni(II)Fe(II)-ZCPE) 32
II.3.5 Fabrication de l'électrode modifiée par Ni_2O_3 et la zéolite dopée avec du Ni et du Fer (Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE) 33

II.3.6 Fabrication de l'électrode modifiée par Ni_2O_3 et la zéolite dopée avec du Ni (Ni_2O_3/Ni(II)-ZCPE) 33

II.3.7 Fabrication de l'électrode modifiée par Ni_2O_3 la zéolite dopée avec du Fer (Ni_2O_3/Fe(II)-ZCPE) 33

II.3.8 Fabrication de l'électrode non modifiés.....33

II.3.9 Procédé électro-analitique.....34

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1 Caractérisation de la zéolithe Y par MEB.....35

III.2 Caractérisation de la zéolithe Y par DRX.....36

III.3 Etude du comportement voltammétrique des différentes électrodes modifiées préparées : CPE, Ni_2O_3/Ni(II)Z-CPE, Ni_2O_3/Fe(II)-ZCPE, Ni(II)Fe(II)-ZCPE et Ni_2O_3/ Ni(II)Fe(II)-ZCPE.....37

III.4 Influence du pH sur la réponse voltammétrique de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE.....40

III.5 Effet du temps de préconcentration.....41

III.6 Effet de la concentration sur la réponse voltammétrique de l'électrode.....43

III.7 Influence de la vitesse de balayage.....46

III.8 Réponse voltammétrique de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE en présence d'interférents.....48

III.9Reproductibilité du capteur.....49

Conclusion.....51

LISTE DES FIGURES

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Figure I-1: Structure de tryptophane.....3

Figure I-2:Définition de capteur.....5

Figure I-3: rincipe de fonctionnement d'un capteur chimique ou biochimique.....7

Figure I-4: Principe de mesure potentiométrique: accumulation de charges électrique de à la surfacede l'électrode indicatrice.....10

FigureI-5: Principe de mesure amperometrique 11

FigureI-6: Principe des mesures impédimetriques.....12

FigureI-7: Principe de mesure conductimetrique.....13

FigureI-8: La première zéolithe naturelle mise en évidence, la stilbite.....16

Figure I-9: La vue schématique de la zéolithe **[34]** 19

Figure I-10: La faujasite vue sous binoculaire et au microscope électronique.....20

Chapitre II: Techniques et conditions expérimentales

FigureII-1: Techniques électrochimiques.....22

FigureII-2: Signal potentiel-temps typique de la voltampérométrique cyclique.....23

FigureII-3: Exemple d'un voltampérogramme cyclique.....23

Figure II-4: Différentes allures des voltampérogramme selon la rapidité du système.....24

Figure II-5: Microscopique électronique à balayage 25

Figure II-6: Principe de diffraction d'un faisceau des rayons X.....26

Figure II-7: Montage et appareillage électrochimique.....28

Figure II-8: Cellule électrochimique.....28

Figure II-9: Electrode de travail.....29

Figure II-10: Schéma d'une électrode au calomel saturé.....29

Figure II-11: Electrode auxiliaire en platine.....30

Figure II-12: Protocole suivi pour la préparation de la zéolithe échangée.....31

Figure II-13: Préparation de la zéolithe modifiée par Ni(II) et Fe(II).....32

Figure II-14: Préparation de la zéolithe modifiée par Ni(II) et la zéolithe modifiée par Fe(II).....32

Figure II-15: Fabrication de l'électrode modifiée par Ni_2O_3 et la zéolithe dopée avec du Ni (Ni_2O_3/Ni(II)-ZCPE) 33

Chapitre III: Résultats et discussion

Figure III-1: Image MEB et le spectre EDS de la zéolithe Y utilisée.....35

Figure III-2: Diffractogramme de la zéolithe Y utilisée.....36

Figure III-3: Etude comparative de la réponse voltammétrique des différentes électrodes préparées: CPE, Ni_2O_3/Ni(II)Z-CPE, Ni_2O_3/Fe(II)-ZCPE et Ni_2O_3/ Ni(II)Fe(II)-ZCPE en présence et en absence du Tryptophane.....38

Figure III-4: Réponse voltammétrique des électrodes modifiées: Ni(II)Fe(II)Z-CPE et Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-CPE dans la solution NaCl (0.1 M, pH= 2.5) contenant 500 µM de Tryptophane.....39

FigureIII-5: Effet du pH sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE.....40

Figure III-6: Variation de la densité de courant de courant du pic obtenu sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) Z-CPE en fonction du pH.....41

Figure III-7: Effet du temps de préconcentration sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE.....42

Figure III-8: Variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE en fonction du temps de préconcentration.....43

Figure III-9: Réponse voltammétrique de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE à différentes concentrations du Tryptophane.....44

Figure III-10: courbe d'étalonnage de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE.....45

Figure III-11: Voltammogrammes obtenus sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE à différentes vitesses de balage.....46

Figure III-12: variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....47

Figure III-13: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE contenant les interférents : Tyrosine(tyr), Thiourée et l'acide ascorbique (AA), [Tryptophane]=240 µM.....48

Figure III-14: voltammogrammes illustrant la reproductibilité du capteur.....49

Figure III-15: variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE pour les quatre mesures.....50

Liste des tableaux

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Tableau I-1: Les propriétés physiques et chimiques du tryptophane.....4

Chapitre II: Techniques et conditions expérimentales

Tableau II-1: Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.....26

Chapitre III: Résultats et discussion

Tableau III.1: Les propriétés massiques et atomiques des différents éléments constituants la zéolite 36

Tableau III.2: Les valeurs de 2θ et les indices de Miller correspondant de la zéolite Y utilisée.....37

LISTE DES ABREVIATIONS

Trp : Tryptophane

ARN : Acide Ribonucléique

UV : Ultra-Violet

pH : Potentiel hydrogène

pCO_2 : Pression partielle de gaz carbonique

IC : Interface chimique

IT : Interface de transducteur

E^0 : Potentiel normal de l'électrode

ENH : Electrode normal à hydrogène

ECM : Electrode chimiquement modifiée

EM : Electrodes modifiées

EPC : Electrode à pâte de carbone

FAU : Faujasite plus précisément la zéolithe Y

CEC: Capacité d'échange d'ions

E : Potentiel

I : Courant

t : Temps

MEB : Microscopie électronique à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

EDS : Spectromètre à dispersion d'énergie

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

CE : Contre électrode

ECS : Electrode au calomel saturé

INTRODUCTION

Le L-tryptophane est un acide aminé essentiel à l'organisme, découvert en 1901 par Sir Frederick Growland. Le rôle le plus connu et le plus important du tryptophane est celui de précurseur métabolique de la sérotonine et permet de ce fait de favoriser un bon sommeil et de lutter contre les troubles dépressifs. Le tryptophane se trouve majoritairement dans les produits d'origine végétale car les animaux ne peuvent le synthétiser.

De nombreuses études montrent qu'une élévation des concentrations de tryptophane dans le cerveau a pour résultat une augmentation de la libération de sérotonine. Celle-ci jouant un rôle essentiel dans la régulation de l'humeur, du moral et du sommeil, le tryptophane se voit attribuer les mêmes propriétés. Le manque de tryptophane est aggravé par le fait que cet acide aminé est très peu stocké par l'organisme. De plus, sa libération dans le sang est très longue et son action dure à peine 4 heures. Pour ressentir les bienfaits du tryptophane, il est donc important de satisfaire tous les jours les apports nutritionnels conseillés. De ce fait, l'analyse du tryptophane est d'une importance considérable dans le domaine biochimique et pharmaceutique.

La détermination sélective et précise de telles substances nécessite de disposer de moyens d'analyse très performants, tels que les chromatographes et les divers spectromètres. Malheureusement, ces équipements sont sujets à certaines limitations, ils sont en effet complexes, coûteux, volumineux, et parfois difficile à mettre en œuvre. Par conséquent, des nouvelles méthodes douées des propriétés électro analytiques mieux adaptées à une analyse sur site sont apparues. C'est ainsi que différents capteurs destinés pour la détection d'espèces chimiques ou biologiques ont vu le jour ces dernières années. Parmi les différents types des capteurs, ceux de type électrochimiques semblent être une alternative séduisante pour une détection simple, fiable, rapide, et à faible coût**.**

Les électrodes modifiées par les zéolithes ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs ces dernières années du fait des propriétés précieuses que présentent les zéolithes notamment leur capacité d'échange ionique et la sélectivité par taille **[1].** C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de mémoire qui présente une contribution au développement de nouveaux capteurs électrochimiques simples, moins coûteux et efficaces pour une analyse sur site du Tryptophane.

Dans ce cadre, nous avons procédé à l'étude des performances électro analytiques d'une électrode à pâte de carbone modifiée par l'oxyde du nickel(III) et la zéolithe Y dopée avec du Nickel.

Le présent travail s'articule sur trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique dans laquelle nous présentons en premier lieu, l'acide aminé tryptophane ainsi que ses principales propriétés physicochimiques. En deuxième lieu, nous exposons les différents types des capteurs en mettant l'accent sur les capteurs électrochimiques.

Le deuxième chapitre expose les différentes techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de ce travail ainsi que les dispositifs expérimentaux et les différents protocoles opératoires suivis durant la réalisation de ce travail.

Le troisième chapitre illustre les résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale en proposant des perspectives.

Chapitre I:

Synthèse Bibliographique

Au cours des dernières décennies, les progrès considérables des techniques mises en jeu dans des domaines aussi variés que la médecine et la biologie clinique, l'agro-alimentaire ou le contrôle de la qualité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques) ont nécessité la mise au point de méthodes analytiques de plus en plus précises et sélectives **[2]**. Les capteurs électrochimiques constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection**.**

Nous présentons dans ce qui suit une synthèse bibliographique sur le Tryptophane et les capteurs en s'intéressant plus particulièrement aux capteurs électrochimiques l'objet de notre travail.

I.1 Tryptophane

I.1.1 Définition:

Le tryptophane (abréviation Trp et W) est un acide α-aminé dont l'énantiomère L est l'un des 22 acide aminés protéinogènes, et l'un des 9 acides aminés essentiel pour l'humain. Il est encodé sur les ARN messagers par le codon UGG. Il est aromatique, apolaire et hydrophobe (comme la phénylalanine). Pour la structure générale très fragile, il est détruit par les acides minéraux, et ne peut être isolé dans les hydrolysats acides des protéines. C'est un acide aminé contenant un hétérocycle indole qui lui confère des propriétés spectroscopiques d'adsorption et de fluorescence dans l'UV. En dehors de son utilisation dans la biosynthèse des protéines, c'est le précurseur d'autres composés importants comme la sérotinine, la mélatonine, ou encore la bufoténine, **(voir la figure I-1)**.

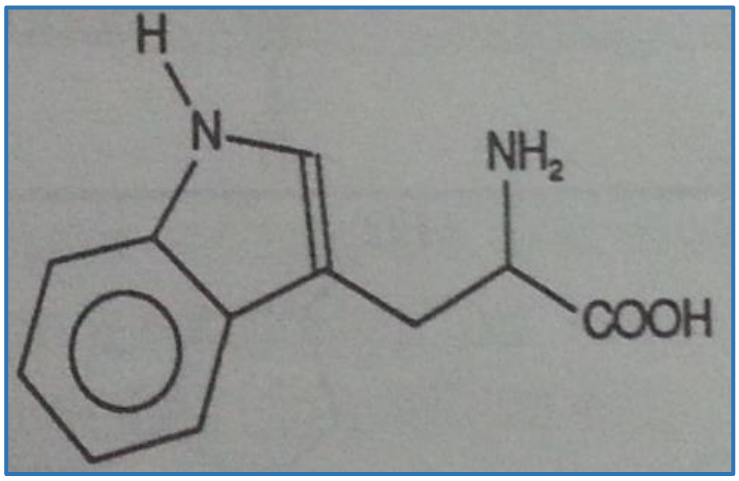


Figure (I-1): Structure de tryptophane **[3]**.

I.1.2 Caractéristiques du tryptophane:

- Acide aminé essentiel, précurseur de la sérotonine.
- Favorise un bon sommeil et permet de lutter contre les troubles dépressifs.
- Se retrouve dans les aliments végétaux.
- Une carence en tryptophane alimentaire peut favoriser les troubles de l'humeur. **[4]**

I.1.3 Aliments riches en tryptophane

La table de composition nutritionnelle des aliments ne détaille pas les teneurs précises en tryptophane. Cependant, on peut noter que les aliments ci-dessous sont les plus riches en tryptophane.

- Riz complet
- Viandes et volailles
- Produits laitiers
- Oeufs
- Protéines de soja
- Arachides
- Poisson
- Légumineuses
- Chocolat
- Banane
- Amandes
- Noix de cajou
- Levure de bière**[4]**

I.1.4 Propriétés physico-chimiques du tryptophane:

Les propriétés physiques et chimiques du tryptophane sont présentées dans le tableau (I-1).

Tableau (I-1): Les propriétés physiques et chimiques du tryptophane.

Propriété	Tryptophane
La formule chimique	$C_{11}H_{12}N_2O_2$
Masse molaire (g/mol)	204,2252
Point de fusion (°C)	290,5°C
solubilité	13,1 $g.L^{-1}$ dans l'eau à 25°C

I.2 Définition de capteur:

Un capteur est un organe de prélèvement d'information qui élabore à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (très souvent électrique). Cette grandeur représentative de la grandeur prélevée est utilisable à des fins de mesure ou de commande, cette définition illustrée selon la **figure (I-2)**.

On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.

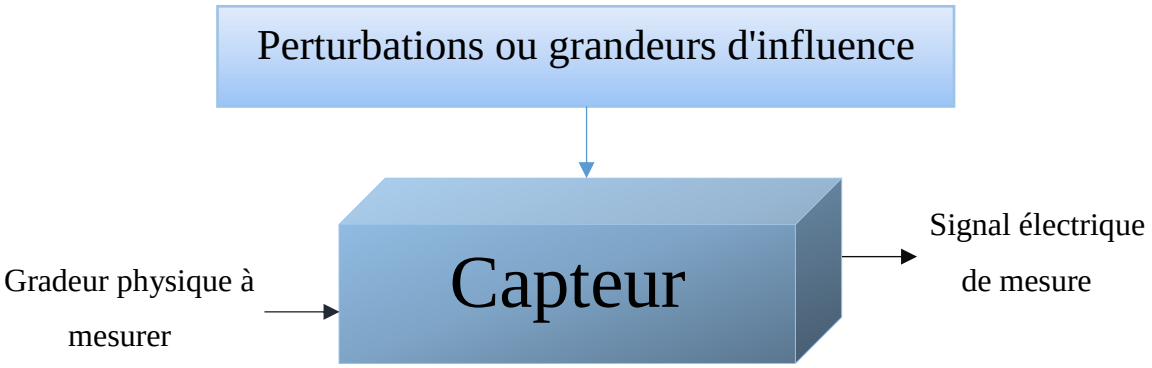


Figure (I-2): Définition d'un capteur.

- Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données.
- Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation **[5].**
- La grandeur de sortie est généralement de type électrique. Elle peut être soit : Une charge, une tension, un courant et une impédance (R, L, C).

I.3 Différentes types de capteurs:

I.3.1 Capteurs optiques:

La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques (réflexion, absorption, …). Le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée. Dans le cas de la fibre optique, la détection par ondes évanescentes via les fibres optique est de plus en plus utilisée. Les capteurs à fibres optiques, grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les endroits difficilement accessibles, ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques.

Le principe de la détection par capteur à fibre optique se base sur des changements de la fréquence ou de l'intensité du rayonnement électromagnétique (par exemple le visible, l'infrarouge) pour détecter et identifier la présence de produits chimiques **[6].**

Une large gamme d'espèces chimiques peut être mesurée en utilisant ces capteurs à fibre optique (pH, pCO_2, pNH_4, glucose, sodium, cations des métaux…).

I.3.2 Capteurs thermiques:

L'intérêt de la mise en œuvre des capteurs enthalpimétriques (thermiques) résulte du fait que la plupart des réactions s'accompagnent d'une émission de chaleur. De nature très générale et donc de potentialité élevée, ces capteurs sont cependant relativement peu sensibles et nécessitent des montages différentiels très bien équilibrés afin de compenser toute variation de température parasite **[7].**

Le changement de température, ΔT, est déterminé un microcalorimètre et est relié aux variations d'enthalpie, ΔH, et la capacité de chaleur du réacteur, Cp par la relation suivante:

$$\Delta T = \frac{n\Delta H}{Cp} \text{.....(Eq I.1)}$$

Avec :

ΔT: variation de température.

n: nombre de moles de substrat ayant réagi.

ΔH: variation d'enthalpie.

Cp: capacité de chaleur.

I.3.3 Capteurs électrochimiques

I.3.3.1 Définition de capteur chimique

Par définition, un capteur chimique est un petit dispositif qui résulte d'une interaction chimique ou d'un processus entre l'analyte et le dispositif de capteur, il transforme l'information chimique ou biochimique de type quantitatif ou qualitatif à un signal électrique. La définition est illustrée à **la figure (I-3) [8, 9].**

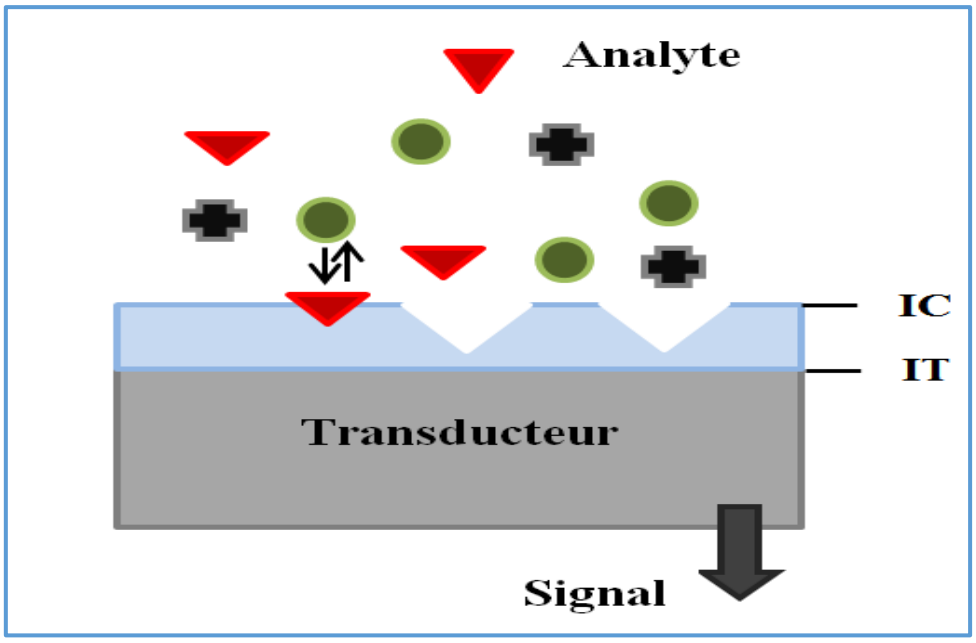


Figure (I-3) : Principe de fonctionnement d'un capteur chimique ou biochimique
IC: interface chimique, IT: interface de transducteur.

I.3.3.2 Présentation des capteurs électrochimiques:

L'histoire des capteurs électrochimiques a commencé essentiellement avec le développement de l'électrode en verre par Cremer en 1906. Haber et son étudiant Klemensiewicz ont repris l'idée en 1909 et ont mis la base pour les applications analytiques. Ils ont voulu présenter le dispositif sous le nom "Electrode Haber" ce qui a causé les protestations de Cremer. Ce dernier devrait être pleinement apprécié pour son invention de l'électrode en verre, bien que Haber domine la littérature. Aujourd'hui, le capteur électrochimique joue un rôle analytique essentiel dans les domaines de la conservation et de la surveillance de l'environnement, de la prévention des catastrophes, de l'analyse industrielle et des maladies **[10]**.

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

Les capteurs électrochimiques sont particulièrement attrayants en raison de leur remarquable détectabilité, simplicité expérimentale et faible coût. Ils ont une position de leader parmi les capteurs actuellement disponibles qui ont atteint la phase commerciale et qui ont trouvé une vaste gamme d'applications dans les domaines des analyses cliniques, industrielles, environnementales et agricoles **[11]**. Après avoir défini d'une manière générale les capteurs

chimiques et électrochimiques, nous allons revenir plus en détails sur chacun des éléments, de son architecture, à savoir le récepteur et le transducteur.

a) Récepteur:

Le récepteur est l'élément de reconnaissance d'un capteur chimique ou biochimique qui convertit l'information chimique, par exemple la concentration d'un composé donné, le pH, etc…, en une forme d'énergie qui peut être mesurée par le transducteur. La fonction du récepteur est représentée dans de nombreux cas par une couche mince sensible capable d'interagir avec les molécules d'analyte, de catalyser une réaction sélective ou de participer à un équilibre chimique avec l'analyte **[12]**. Plusieurs types de récepteurs ont été utilisés comme moyen de reconnaissances moléculaires pour le développement de capteurs.

b) Transducteur:

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

En effet ces transducteurs électrochimiques reposent sur la variation d'un courant, d'une impédance, d'une conductance ou d'un potentiel suite à la reconnaissance moléculaire. Par conséquent, nous pouvons les classifier selon leur mode de transduction : en quatres types que nous allons les présenter par la suite **[13-14].**

I.3.3.3 Types des capteurs électrochimiques:

Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité) **[14]**, basés sur des principes différents sont utilisés afin de convertir la reconnaissance en un signal électrique exploitable. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique (l'oxydo-réduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant **(Eq.I.1) [15].**

$$\text{Ox} + n\,\text{é} \rightleftarrows \text{Red} \quad \underset{\text{Réduction}}{\overset{\text{Oxydation}}{\rightleftarrows}} \quad \text{.....} \quad \textbf{(Eq.I.2)}$$

Les capteurs potentiométriques et ampérométriques sont les plus répandus. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétriques commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration et de la simplicité du circuit de mesure **[16].**

I.3.3.3.1 Capteurs potentiométriques:

Le principe de ce type de capteur implique la mesure à courant constant ou nul de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de mesure et une électrode de référence de potentiel constant (le plus souvent on utilise l'électrode au calomel saturé avec E° = 244 mV/ENH ou l'électrode argent/chlorure d'argent avec E° = 222 mV/ ENH). ENH étant l'électrode normale à hydrogène. Cette différence de potentiel est proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce déterminant le potentiel. Elle est donnée par l'équation de Nernst:

$$E = E^0 + 2{,}3\,(RT/\,nF)\,\log a_i \quad \text{..... (\textbf{Eq.I.3})}$$

Où:

E^0: potentiel normal de l'électrode.

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

T = 298 °K, la température absolue.

n: charge de l'espèce déterminant le potentiel.

F: constante de Faraday (96487 Coulomb.mol^{-1}).

a_i: activité de l'espèce déterminant le potentiel.

L'électrode potentiométrique la plus utilisée est l'électrode de pH. C'est la composition particulière de sa membrane constituée d'un verre spécial, échangeur de protons, qui lui confère sa sensibilité. En modifiant de façon adéquate la composition du verre, on peut obtenir des électrodes spécifiques à d'autres ions (Na+, K+) **[17], (voir la figure I-4)**.

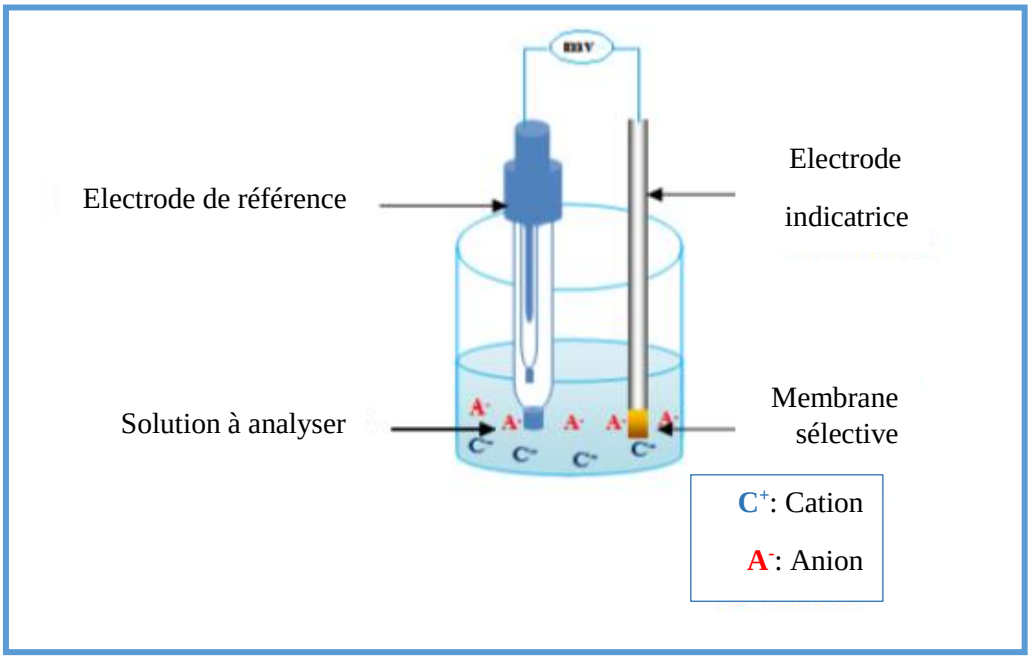


Figure (I-4): Principe de mesure potentiomètrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice **[6]**.

I.3.3.3.2 Capteurs ampérométriques:

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire. Le potentiel appliqué sert de force motrice au transfert d'électrons. Le courant résultant est une mesure directe du taux de transfert d'électrons et est fonction de la concentration de l'espèce électroactive oxydée ou réduite à la surface de l'électrode. Les électrodes à base de carbone, telles que le carbone vitreux, l'électrode à pâte de carbone, le diamant dopé au bore, et plus récemment les nanotubes de carbone et le graphène, sont les matériaux les plus couramment utilisés pour développer ce type de capteurs **[18], (voir la figure I-5)** du fait qu'elles présentent des avantages intéressants notamment une bonne sensibilité et sélectivité.

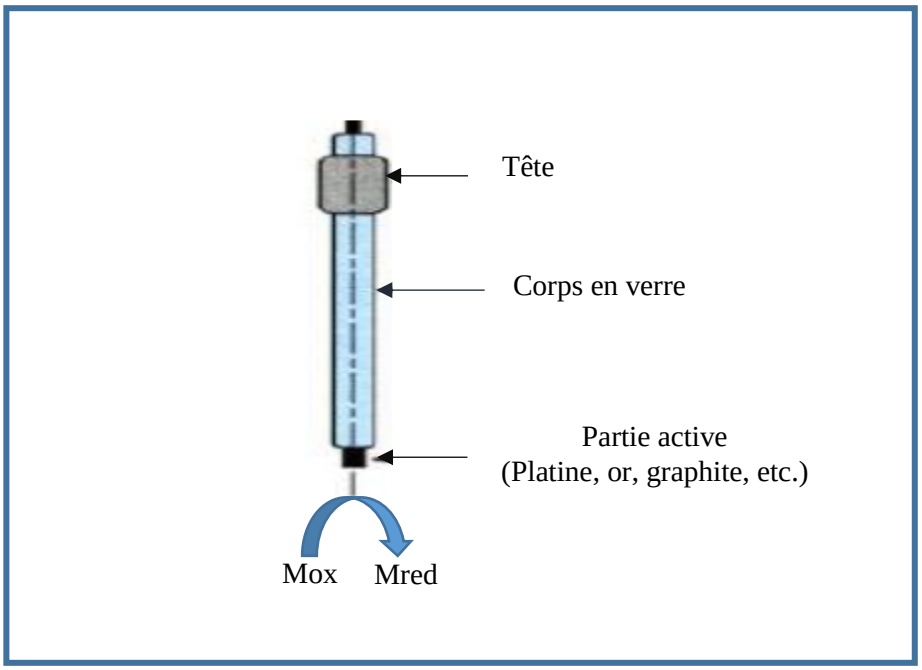


Figure (I-5) : Principe de mesure Ampérométrique **[6].**

I.3.3.3.3 Capteurs impédimétriques:

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. Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à trois électrode, une électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible, une électrode de référence et une électrode auxiliaire **(figure I-6)**. En effet, un potentiel est imposé avec une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, entre l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire. Le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesuré définit l'impédance du système électrochimique. Cette impédance peut être représentée par un circuit équivalent selon le type de système (système faradique ou non faradique). Ce circuit permet d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge qui se produit à l'interface électrode / électrolyte **[6, 19].**

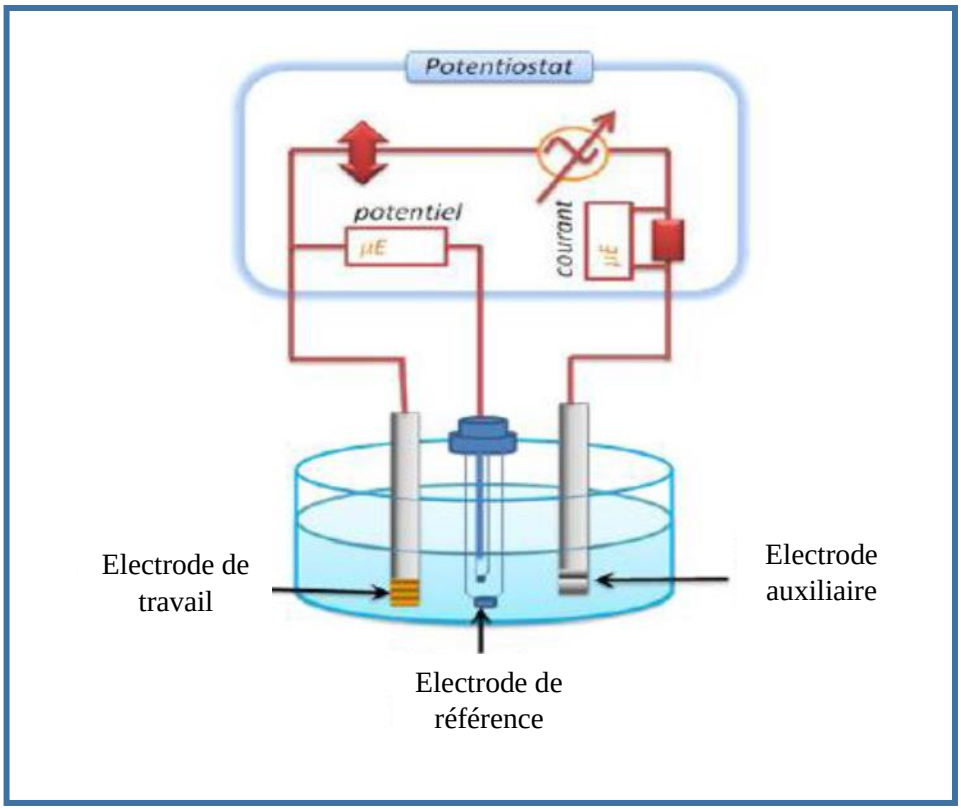


Figure (I-6): Principe des mesures impédimètriques **[6].**

I.3.3.3.4 Capteurs conductimétriques:

Le principe de ces capteurs est basé sur la mesure des changements de la conductance électrique d'une solution électrolytique résultant des variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au cours des processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte.

Pratiquement, la mesure de la conductance *G* d'un électrolyte homogène de conductivité γ s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface *A* et la longueur λ sont données. La conductance est donnée par l'équation I.3 :

$$G = \gamma \, A\lambda \text{.....(Eq I.4)}$$

Avec:

G: conductance.

γ: conductivité.

A: surface.

λ: longueur.

La mesure de la conductivité du liquide est compliquée du fait du processus de transfert de charge à la surface de l'électrode et de la polarisation des électrodes à la tension de fonctionnement. Par conséquent, la mesure doit être effectuée à basse tension afin que le transfert de charge ne se produise pas **[20]**. **(voir la figure I-7)**.

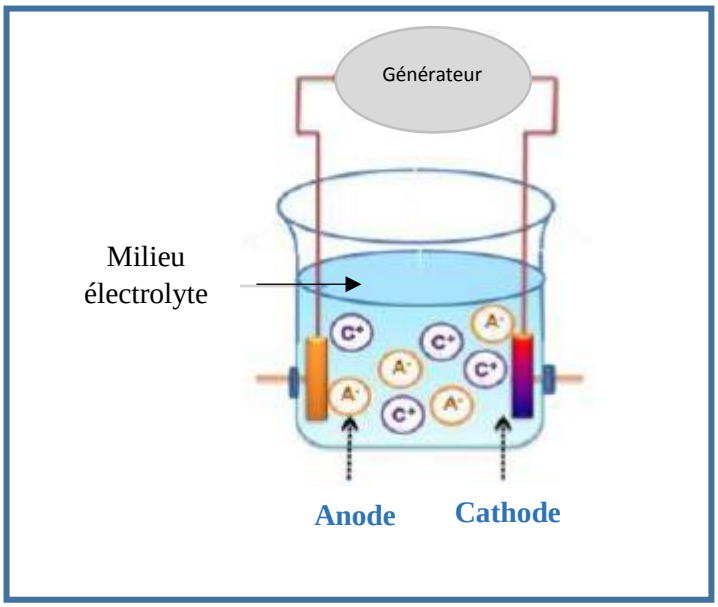


Figure (I-7): Principe de mesure conductimètrique **[6].**

I.3.3.4 Caractéristiques des capteurs électrochimiques:

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

a) La sensibilité:

La sensibilité est le rapport entre la réponse du capteur et la variation correspondante de la grandeur à mesurer.

b) La sélectivité:

La sélectivité est l'aptitude à détecter l'espèce cible à l'exclusion de tout autre. Ce paramètre dépend principalement du type de récepteur, bien que le choix du transducteur contribuer à une bonne sélectivité.

c) La durée de vie:

La durée de vie est la période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant.

d) Le temps de réponse:

Le temps de réponse représente alors le temps nécessaire pour que le capteur délivre un signal qui correspond à son entrée et à sa fonction de transfert.

e) Limite de détection:

La limite de détection est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée de façon significative.

f) Reproductibilité:

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

g) Domaine de détection:

Le domaine de détection est déterminé généralement à partir des courbes d'étalonnage expérimental et correspond au domaine de réponse du capteur avant saturation (domaine de linéarité) **[21].**

I.3.3.5 Electrodes chimiquement modifiées (ECM):

Ces dernières années, dans le but d'améliorer les performances d'analyse des dispositifs de détection (capteurs et biocapteurs), de nombreux travaux de recherche ont porté essentiellement sur la modification des électrodes conventionnelles par l'addition d'espèces électroactives à leur surface. Cette démarche a permis de développer de nouvelles électrodes dites modifiées auxquelles correspondent une réactivité chimique variée et des comportements électrochimiques différents **[18].**

I.3.3.5.1 Définition:

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (molécule organique ou inorganique simple, assemblage moléculaire, catalyseur, film polymère, matériau hybride organique inorganique, etc.) a été délibérément fixée, en vue d'apporter de nouvelles propriétés chimiques, électriques, optiques, magnétiques, électrochimiques, ou afin d'améliorer ses propriétés existantes **[18].**

I.3.3.5.2 Intérêt des électrodes chimiquement modifiées:

Les électrodes chimiquement modifiées permettent le développement de procédures analytiques utilisant des réactifs immobilisés (molécules complexantes, matériau d'électrode anionique ou cationique…). Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation

d'une quantité minimale de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Un autre avantage est la sélectivité des ECM (électrode chimiquement modifier). En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse. De plus, les ECM permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'étape de préconcentration. L'étape de préconcentration est aussi une étape de séparation, extrayant l'espèce cible du milieu. Cette étape est semblable à la préconcentration électrolytique employée lors de la technique de redissolution anodique ou cathodique sur électrode conventionnelle. Mais, dans le cas des ECM, elle présente l'avantage d'être réalisée à circuit ouvert **[22].**

I.3.3.5.3 Types d'électrodes chimiquement modifiées:

I.3.3.5.3.1 Electrodes chimiquement modifiées par adsorption:

Différentes approches ont été développées pour adsorber une espèce électroactive sur la surface d'une électrode. On peut distinguer les méthodes dites de physisorption qui mettent en jeu des énergies de liaison faibles entre la surface et l'espèce adsorbée (de l'ordre de quelques kJ/mol) et les méthodes de chimisorption, ou plutôt de chimigreffage, pour lesquelles les valeurs énergétiques sont nettement plus importantes (de l'ordre de la centaine de kJ/mol) **[23]**.

I.3.3.5.3.2 Electrodes chimiquement modifiées par auto -assemblage ou greffage:

La modification d'une surface d'or par des monocouches auto-assemblées a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication, en 1983 (Nuzzo et Allara) **[24]**, décrivant cette technique d'immobilisation. La formation de monocouches auto–assemblées est réalisée spontanément par simple trempage d'une électrode d'or dans une solution contenant un dérivé thiol ou disulfure. Comme la modification par adsorption, cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal par une fine monocouche.

I.3.3.5.3.3 Electrodes chimiquement modifiées par des films de polymère:

La modification d'électrodes classiques (métaux nobles à titre d'exemple : le platine, le palladium) par l'immobilisation irréversible d'espèces chimiques à leur surface permet de réaliser des électrodes modifiées (EM).

Les espèces organiques utilisés pour la modification de l'électrode sont essentiellement des polymères qui sont soit préalablement formés ou sont formés in-situ par électropolymérisation d'un monomère par oxydation ou réduction.

La modification d'une électrode par un film de polymère peut être réalisée selon deux techniques principales à savoir : le dépôt d'un film de polymère préformé et l'électropolymérisation d'un monomère **[25]**.

I.3.3.5.3.4 Electrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées:

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 **[26].** Les EPC sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, et la pâte obtenu est inséré dans une seringue en plastique ou un tube de verre.

I.3.3.5.3.5 Electrodes modifiées par les zéolithes:

Les électrodes modifiées par les zéolithes ont fait l'objet de plusieurs travaux actuels dans le domaine des capteurs électrochimiques en raison des propriétés particulières et intéressantes que présentent les zéolithes [**27-28].** Par conséquent, nous allons présenter dans le point suivant la structure de la zéolithe ainsi que leurs propriétés.

I.3.3.5.3.5.1 Présentation de structure de la zéolithe:

Décrite pour la première fois en 1756 par le suédois A.F. Cronstedt **[29],** la stilbite (figure I.8), issu du basalte, est la première structure zéolithique identifiée. La zéolithe, du grec « zein » : bouillir et « lithos » : pierre, littéralement la pierre qui bout, tire son nom d'une simple observation. En effet, sous l'effet de la chaleur, cette roche dégage de l'eau. Une zéolithe est constituée d'une charpente alumino-silicique qui se forme naturellement dans l'écorce terrestre dans des conditions géologiques et hydrothermales particulières. Généralement, la zéolithe brute, dite sédimentaire à tort car microcristalline, est une altération du verre volcanique.

Figure (I-8): la première zéolithe naturelle mise en évidence, la stilbite [29].

I.3.3.5.3.5.1.1 Définition de la zéolithe:

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent **[30].** Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux **[31].**

Il existe de nombreuses structures de zéolithes qui se différent par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et $A1O_4$. L'International Zéolithe Association (2007) référence à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres. Les zéolithes constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiées dans la nature et plus de cent-cinquante zéolithes ont été synthétisées à ce jour **[32].**

Elles possèdent une structure ouverte, leur charpente minérale présente des canaux et des cavités de dimensions régulières, comparables à la taille de nombreuses molécules organiques et communiquant avec le milieu extérieur. La porosité parfaitement contrôlée et la présence de charges dues à la présence de l'aluminium dans la charpente confère à ces matériaux des propriétés particulières qui donnent lieu à des applications très diverses (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse). En raison de la forte demande de zéolithes stables et à grandes ouvertures de pores, leur synthèse est un défi à relever par les spécialistes de la synthèse hydrothermale **[33].**

La formule empirique suivante représente la composition chimique élémentaire des zéolithes :

$$M_{x/n}(Al_2)_x(SiO_2)_y\ z\ H_2O$$

M: représente le cation échangeable extra-réseau (soit un métal alcalin ou alcalino-terreux ‹Na^+, **Ca^{2+},Ni^{2+}** ; soit un ammonium ; soit un proton) qui compense la charge négative associée au espèces d'aluminium présentes dans la charpente cristalline.

x: nombre d'atomes d'aluminium.

n: charge cationique.

Y: nombre d'atomes de silicium.

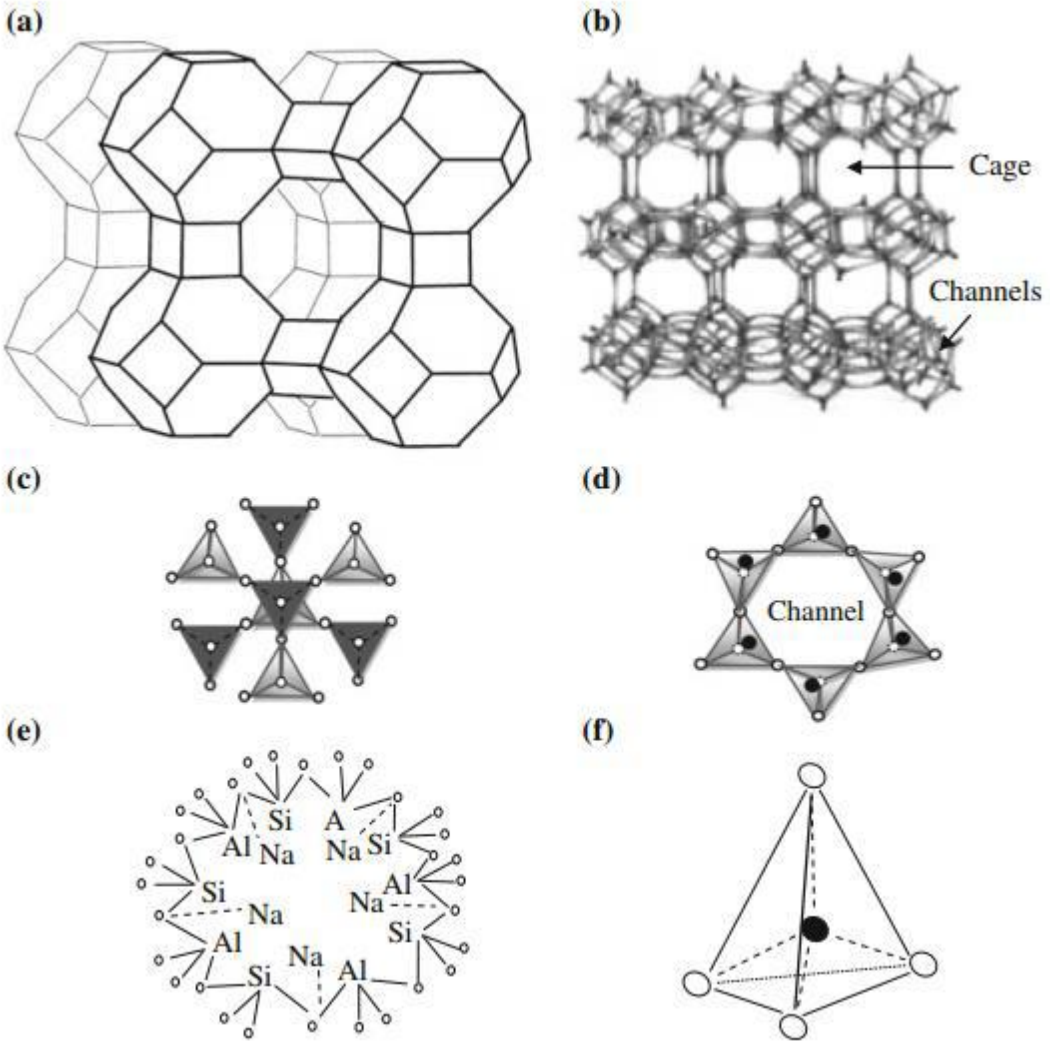
z: nombre de molécule d'eau.

D'un point de vue organisationnel, les zéolithes contiennent des pores qui sont de trois types :

- **Les cages,** polyèdres de la structure dont les faces sont ≤ 6-chainons, et donc trop étroites pour laisser passer des molécules plus grandes que les molécule d'eau ;
- **Les cavités**, polyèdres dont au moins une face est >6- chainons ;
- **Les canaux,** pores étendus à l'infini suivant un axe et suffisamment larges (>6-chainons) pour permettre la diffusion de molécules autres que l'eau **[29].**

Les structures-cadres : les cristaux semblent plus égaux dans les dimensions **[34].**

En conservant les structures ci-dessous, les zéolithes naturelles ont une structure en nid d'abeilles tridimensionnelle unique, qui crée un cadre ouvert et à charge négative à travers lequel les liquides et les gaz peuvent être échangés ou adsorbés, comme le montre la figure **(Figure I-9)**.



Figue (I-9) : La vue schématique de la structure zéolithe **[34].**

Au cours de ce travail, nous nous intéressons principalement aux propriétés de la faujasite, (code international FAU) plus précisément la zéolithe Y. Cette zéolithe a été grandement étudiée expérimentalement en raison de ses importantes applications, cette dernière a une grande stabilité thermique. Un minéral rare à l'état naturel.

Les zéolithes faujasites font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevés, de l'ordre respectivement de 800 m^2/g et de 0,34 cm^3/g environ, comme le montre la figure **(Figure I-10)**.

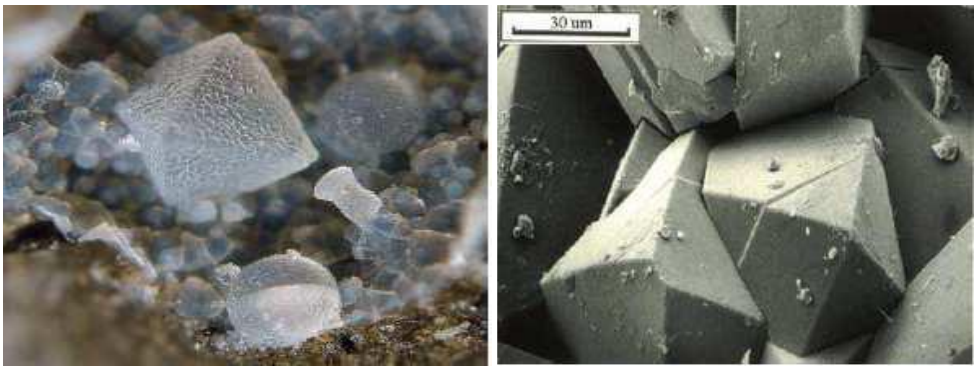


Figure (I-10): La faujasite vue sous binoculaire et au microscope électronique.

La structure de la faujasite est constituée de cages sodalité qui sont reliés par des prismes hexagonaux. Les pores sont disposés perpendiculairement les uns aux autres. Ils sont formés par un anneau de 12 atomes qui ont un diamètre de 12 Å et entouré par 10 cages de sodalité. La maille élémentaire est cubique avec une longueur de 24,7Å. En fonction du rapport de la silice à l'alumine Si/Al, la faujasite est divisée en zéolithe X et zéolithe Y.

Et dans se travaille en utilisé la zéolithe y par ce que et plus stable dans le milieu acide que la zéolithe X.

I.3.3.5.3.5.1.2 Propriétés physique et chimique de la zéolithe:

Les propriétés physicochimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique qui permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels **[35]** :

a) La structure poreuse:

Permet la séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytique (la très grande majorité des sites actifs situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes **[36]**.

b) Echange ionique:

Les cations échangeables ne sont que faiblement retenus dans les tétraèdres et peuvent être facilement déplacées ou échangés par lavage avec une solution concentré d'un autre cation; ou une capacité d'échange cationique**(CEC)** importante de 2 à 3meq/g.

La capacité d'échange est en fonction du degré de substitution d'Al à Si dans les tétraèdres.Plus le déficit de charge est élevé, plus il faut d'ions pour le neutraliser, en effet la capacité d'échange dépend aussi d'autre factures **[37].**

c) La solubilité:

Les zéolites sont solubles dans les bases fortes (surtout si elles sont pauvres en aluminium) et solubles dans les acides lorsqu'elles sont riches en aluminium.

d) **La stabilité thermique:**

Elle dépend du type de zéolite ; en principe, les zéolithes perdent leur cristallinité à des températures fonctions de leur teneur en aluminium et de leur taille de cristaux.

e) La stabilité hydrothermale:

Est par contre beaucoup plus limitée que la stabilité purement thermique. Les zéolithes fortement aluminiques subissent des dégradations hydrothermales de leurs propriétés d'adsorption à des températures nettement inférieures à leur température d'amorphisation.

Les zéolithes aluminiques présentent des réactions exothermiques avec les composés polaires adsorbables, en particulier l'eau ou les oléfines et sont reconnus non toxique **[36]**.

I.3.3.5.3.5.1.3 Application de zéolithe:

Les zéolithes sont des matériaux présents aujourd'hui dans de nombreux secteurs d'activités, autant dans les domaines innovants tels que l'agriculture, l'aquaculture, les travaux publics, le traitement des déchets, que les domaines comme la pétrochimie et l'industrie des tensioactifs qui utilisent la grande partie de la production annuelle **[38].**

Chapitre II:

Techniques et Conditions Expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques électrochimiques et non électrochimiques utilisés dans le cadre ce travail. Ensuite, nous présentons le matériel ainsi que les différentes méthodes et les protocoles expérimentaux suivis.

II.1 Techniques électrochimiques:

L'analyse électrochimique regroupe l'ensemble des méthodes d'analyses quantitatives. Celles-ci font appel aux propriétés électriques d'une solution lorsque celle-ci fait partie d'une cellule électrochimique. Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. Elles sont capables d'atteindre des limites de détection très basses et de fournir de nombreuses informations concernant le système étudié **[39].**

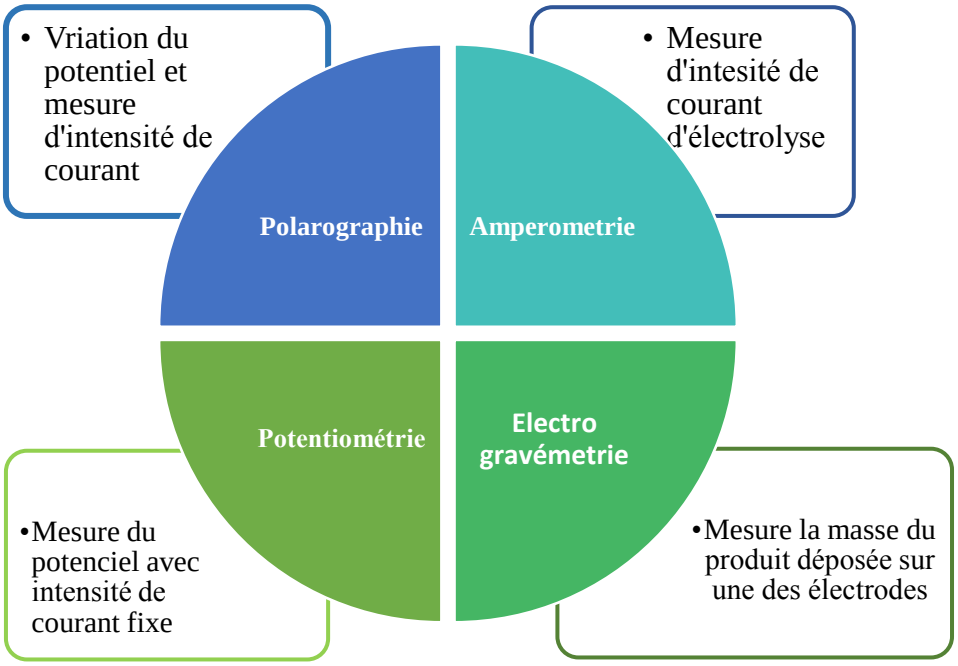


Figure (II-1): techniques électrochimiques.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la voltammétrie cyclique, que nous allons la présenter dans ce qui suit.

II.1.1 Voltammétrie cyclique:

Les différentes techniques voltammétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal E=f(t) est imposé et le signal I = f(E) est mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport I_f/I_c afin d'augmenter la sensibilité.

I_f : courant faradique.

I_c : courant capacitive.

La voltammétrie cyclique est une technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Elle permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel bien définie. Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, un balayage de potentiel en fonction du temps E(t) et à enregistrer l'évolution de la densité du courant i(t) qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode résultant des réactions électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte **[40]**.

L'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est utile pour tester le caractère réversible d'un système redox donné.

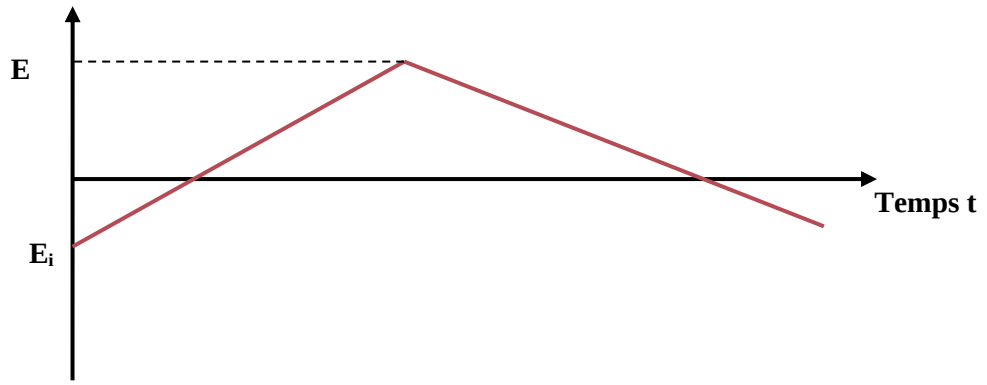


Figure (II.2): Signal potentiel- temps typique de la voltampérométrie cyclique **[41].**

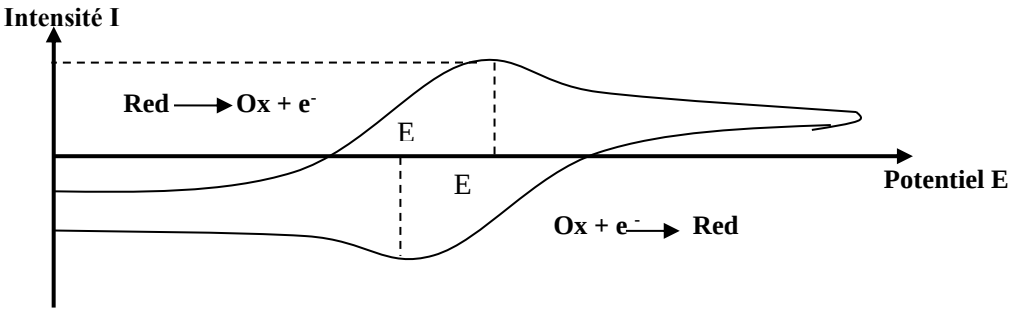


Figure (II.3): Exemple d'un voltampérogramme cyclique **[41]**.

La voltamétrie cyclique est la méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace, sur le même voltamogramme, les courbes d'oxydation et de réduction.

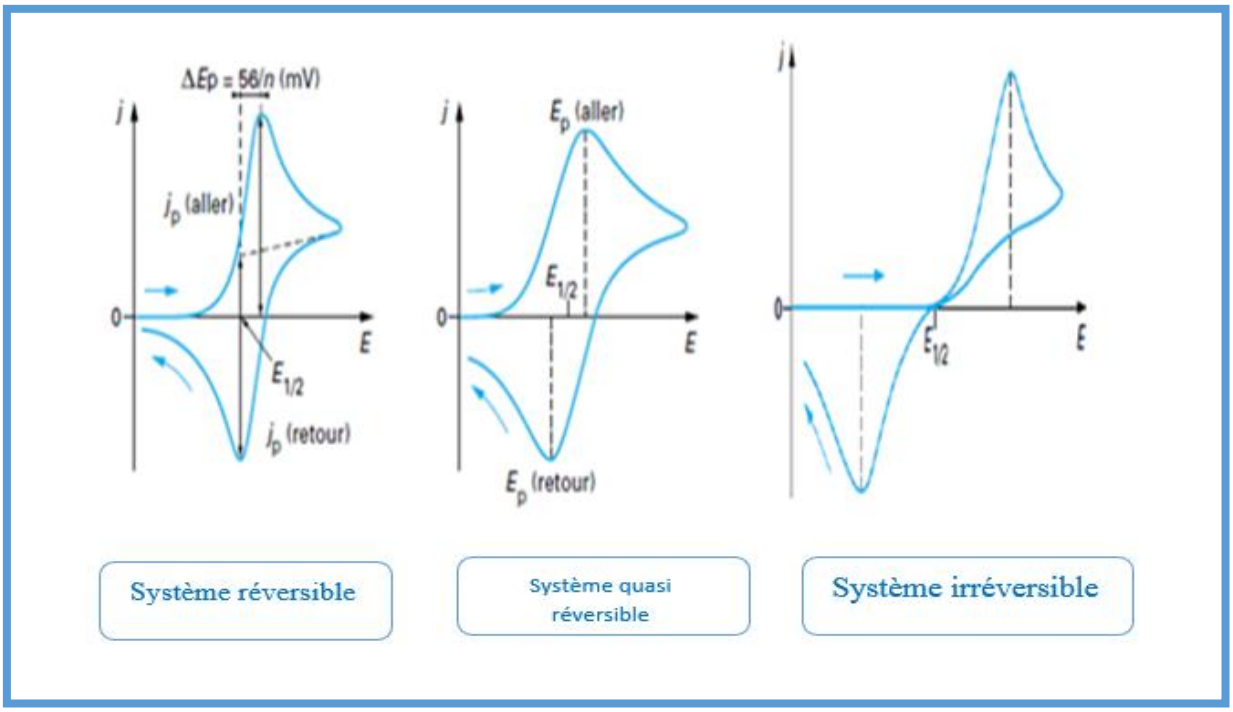


Figure (II-4): Différentes allures des voltampérogrammes selon la rapidité du système **[42].**

II.1.1.1 Avantages de la voltammétrie cyclique:

Parmi les principaux avantages de la voltammétrie cyclique on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue de potentiel balayé.
- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses**. [25]**

II.2 Techniques non électrochimiques:

II.2.1 Microscopie électronique à balayage et microsonde dispersive:

L'analyse par MEB et sonde EDS permet de déterminer la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface. Cette analyse permet, dans un

premier temps, de confirmer les espèces trouvées en DRX et la composition de l'échantillon (au mieux semi-quantitatif par DRX).

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Les microscopes utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon **[43]**.

L'image MEB est une image reconstituée: une sonde (source d'électrons). Le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal **[44].**

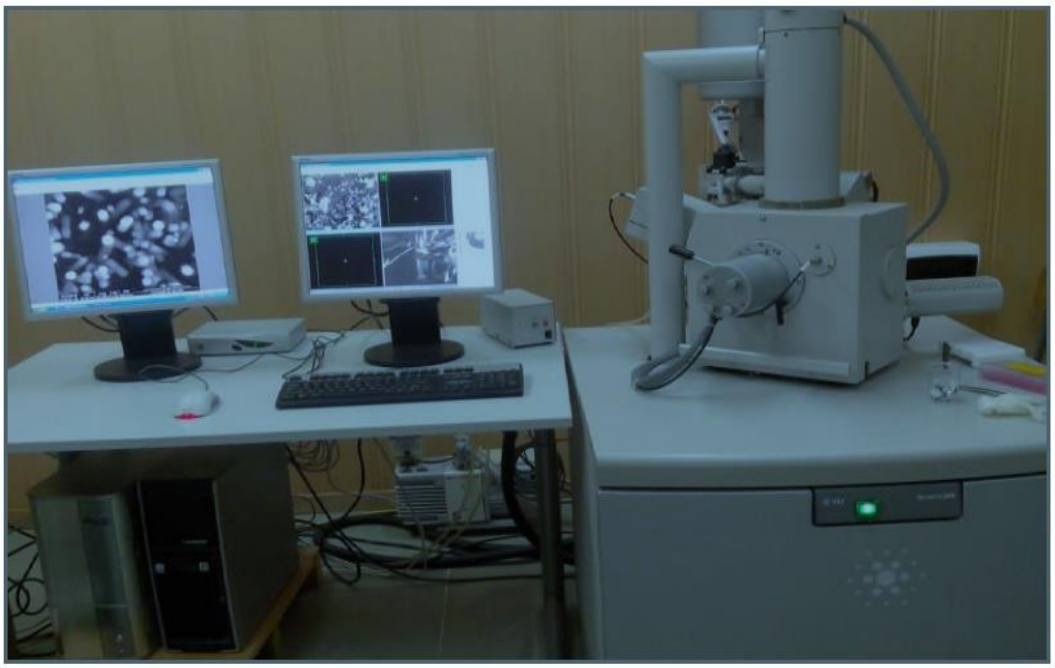


Figure (II-5): Microscopie électronique à balayage.

II.2.2 Diffraction des Rayons X (DRX):

La diffraction des rayons *X* (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, matériaux...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires *(hkl)* tridimensionnels. La

diffraction des rayons *X* sur des couches minces est une méthode d'analyse de phases qui est puissante. Grâce aux technologies modernes, elle permet d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau en conditions d'utilisation (température, balayage gazeux, etc.) **[45].**

Son principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon (**figure II.6) [46].**

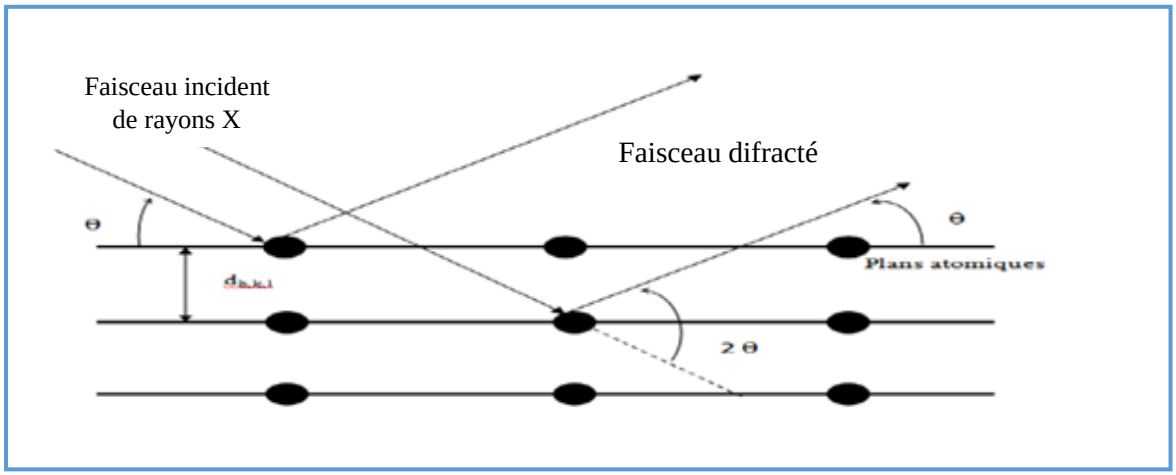


Figure (II-6): Principe de diffraction d'un faisceau des rayons X.

II.3 Partie expérimentale:

II.3.1 Réactifs et produits chimiques utilisés:

Les produits chimiques utilisés dans le cadre de ce travail sont listés dans le tableau ci-dessous:

Tableau (II-1): liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Produit	Formule brute	Provenance	Masse molaire g/mol
Chlorure de Fe (II)	$FeCl_3$	Fluka chemika	162,204
Chlorure de Nickel (II)	$NiCl_2.6H_2O$	Bolab GmbH, Bonn	129,599
Oxyde de Nickel (III)	Ni_2O_3	Biochem	165,39
Zéolithe Y		Zeolyst International	
Thio-urée	CH_4N_2S		76,12
Acide chlorhydrique	HCl		36,46
Chlorure de sodium	NaCl		58,44
Huile de paraffine	C_nH_{2n+2}	French Pharmaceutical Cooperation	275-600

- **Solvants et électrolytes support**

En milieux aqueux, le solvant utilisé est l'eau distillée et l'électrolyte support est le NaCl (O.1 M).

II.3.2 Montage et appareillage électrochimique:

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode **[47].**

Dans le cadre de cette étude, l'ensemble des caractérisations électrochimiques ont été réalisées en utilisant un potentiostat Voltalab PGZ 301 piloté par le logiciel Voltamaster 4 installé dans un ordinateur sur lequel sont enregistrés les résultats obtenus.

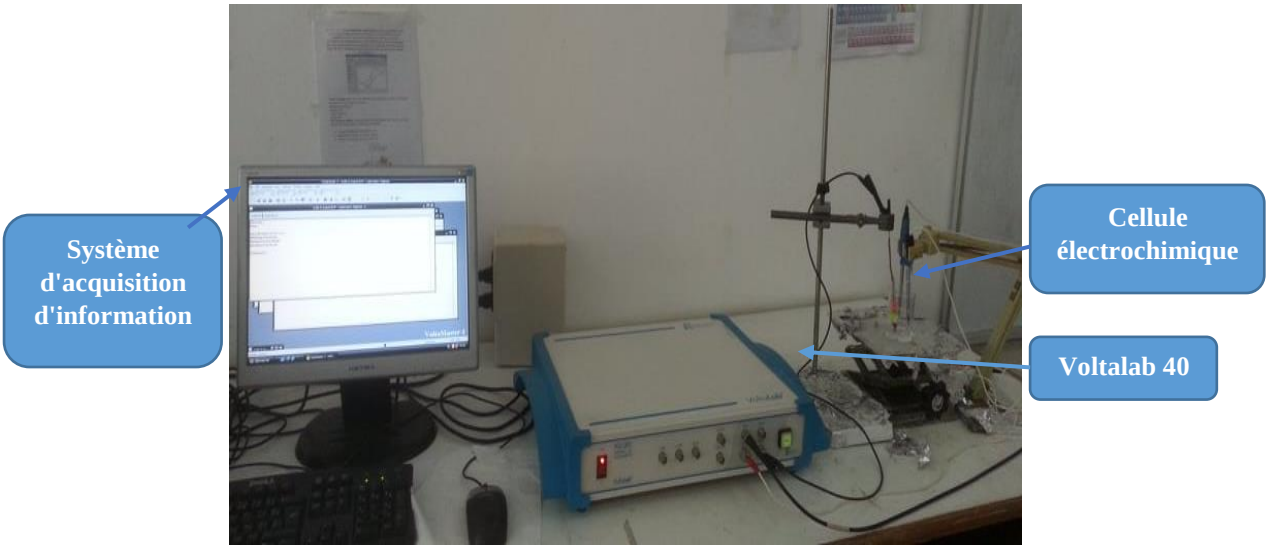


Figure (II-7): Montage et appareillage électrochimique.

II.3.2.1 Cellule électrochimique:

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre 50 ml. La cellule est basée sur un système à trois électrodes (électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence) immergées dans la solution à analyser dans laquelle s'effectue une réaction d'oxydation ou de réduction.

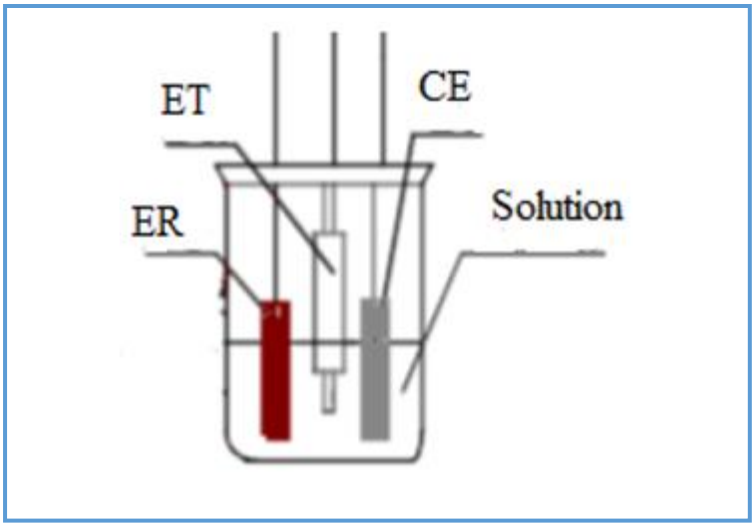


Figure (II-8): Cellule électrochimique.

II.3.2.1.1 Electrode de travail (ET):

- Il s'agit de l'électrode sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée suite à la variation de potentiel.

- L'électrode de travail utilisé est une électrode à pâte de carbone modifiée par une zéolithe dopée avec du nickel et du fer de surface 0.1256 cm^2. L'électrode est renouvelée en cas de nécessité, et traité avec un papier lisse.

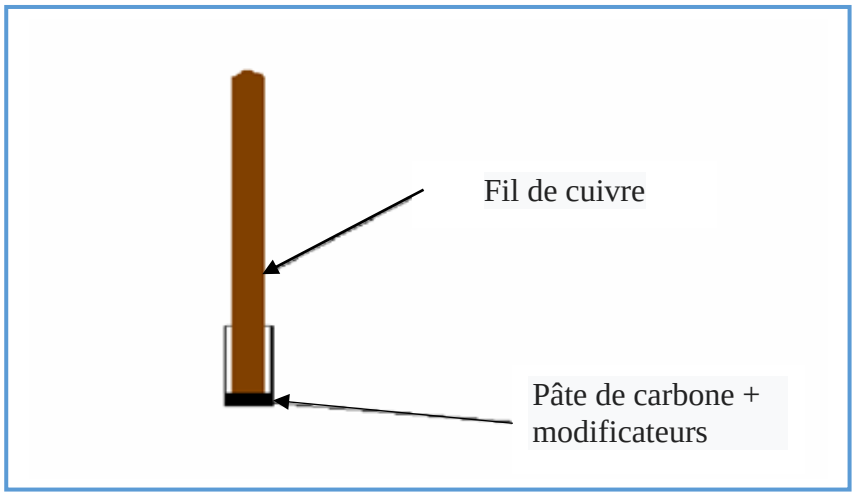


Figure (II-9): électrode de travail.

II.3.2.1.2 Electrode de référence (ER):

Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS), elle est caractérisée par un potentiel constant quel que soit le courant qui la traverse. Le rôle de cette électrode est de servir de référence aux potentiels mesurés.

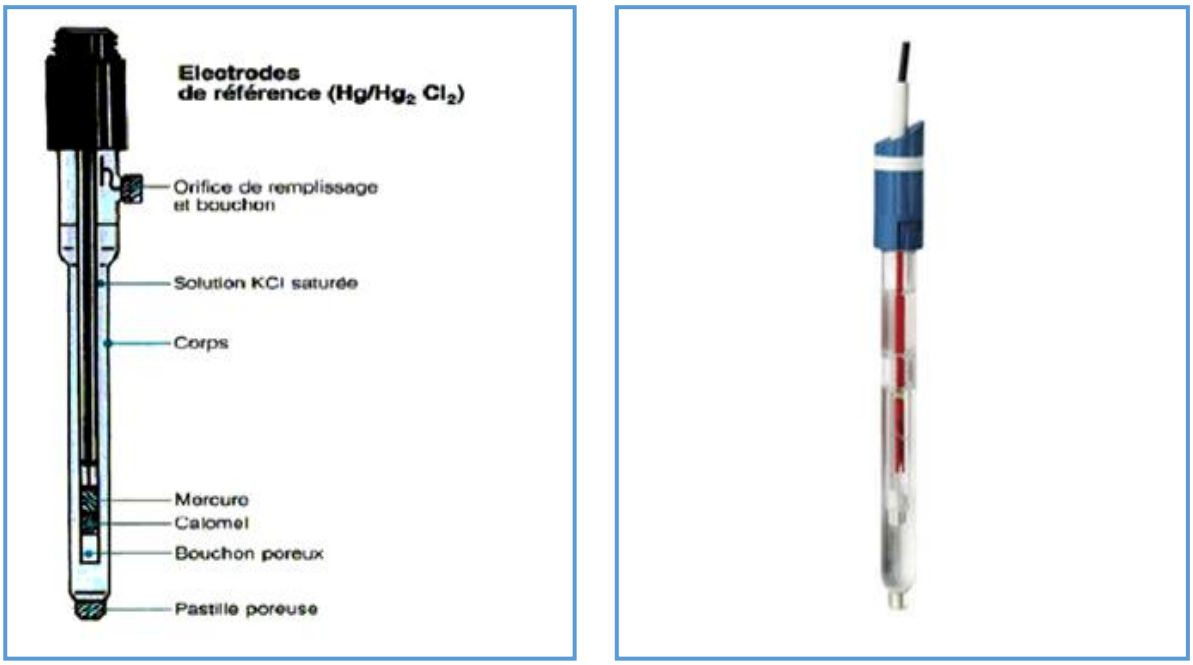


Figure (II-10): schéma d'une électrode au calomel saturé.

II.3.2.1.3 Electrode auxiliaire:

Une électrode auxiliaire parfois appelée contre-électrode permet de mesurer le courant qui circule dans la cellule électrochimique, elle est usuellement en platine ou en carbone (graphite) et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail. L'électrode auxiliaire utilisée dans le cadre de ce travail est une électrode en platine.

Figure (II-11): électrode auxiliaire en platine.

II.3.3 Préparation de la zéolithe échangée:

La zéolithe utilisée dans le cadre de ce travail est de type Y fournie par zeolyst International. La zéolithe Y utilisée possède la propriété d'échange ionique. Par conséquent, nous l'avons dopée par des métaux à effet électro catalytique dans le but d'augmenter la sensibilité du capteur développé. La zéolithe obtenue notée Ni(II)Fe(II)-Z a été modifiée suivant le protocole décrit dans le schéma **(Figure (II-12)**.

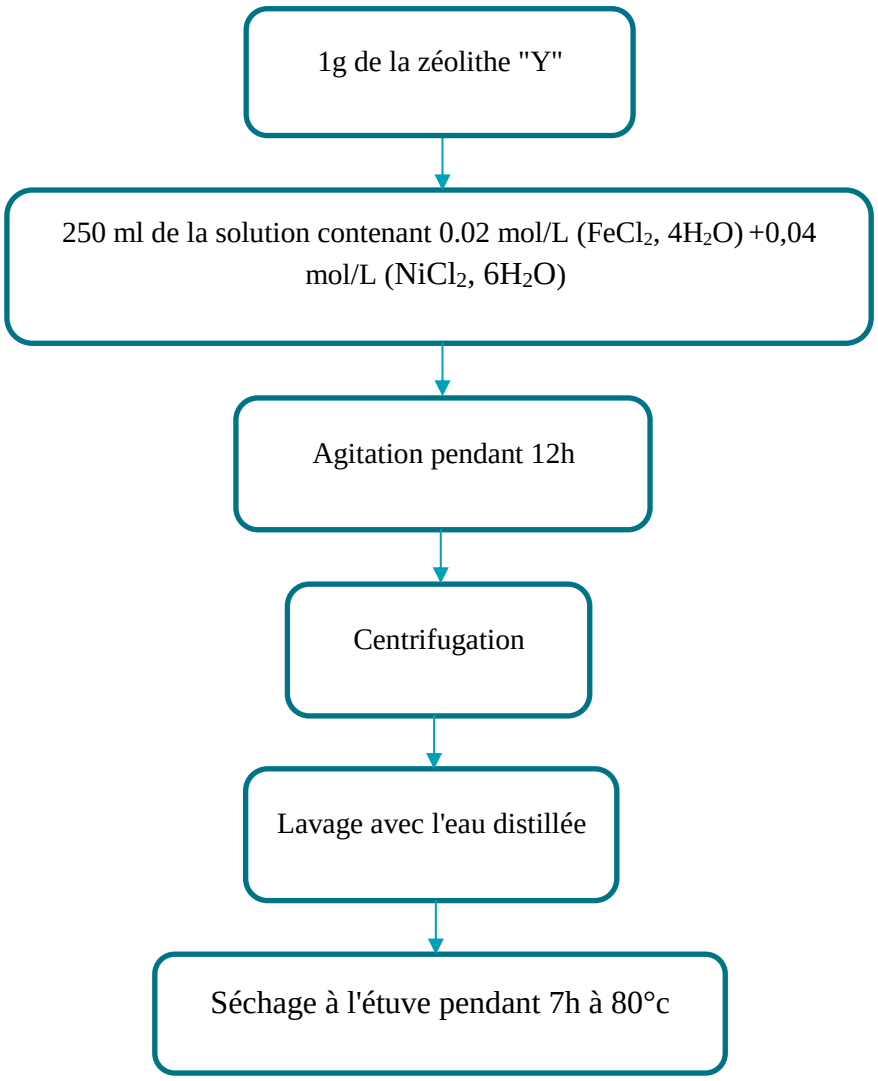


Figure (II-12): Protocole suivi pour la préparation de la zéolithe échangée**.**

1ere étape:

- Préparation de la solution contenant le Chlorure de Fer ($FeCl_2$, $4H_2O$) 0,02mol\l et le Chlorure de Nickel ($NiCl_2$+$6H_2O$) 0,04mol\l.

2eme étape:

- Mis en contact de la 1g de la zéolithe Y avec la solution préparée sous agitation pendant 12h.

Figure (II-13): Préparation de la zéolithe modifiée par Ni(II) et Fe(II).

3eme étape:

Récupération de la zéolithe modifiée par centrifugation.

4eme étape:

La zéolithe modifiée est lavée plusieurs fois afin d'enlever les éventuelles traces d'impuretés.

5eme étape:

La zéolithe modifiée est séchée à l'étuve à 80 °C.

- De la même façon, nous avons procédé à la préparation de la zéolithe modifiée uniquement par le nickel et de la zéolithe modifiée uniquement par le fer.

Figure (II-14): Préparation de la zéolithe modifiée par Ni(II) et la zéolithe modifiée par Fe(II).

II.3.4 Fabrication de l'électrode modifiée par la zéolithe dopée avec du Ni et du Fer (Ni(II)Fe(II)-ZCPE):

(Ni(II)Fe(II)-ZCPE) est préparée en mélangeant soigneusement dans un mortier en agate des quantités mesurées du graphite, de Ni(II)Fe(II)-Z et de l'huile de paraffine jusqu'à

l'obtention d'une pâte homogène. La pâte obtenue est compactée dans un tube en plastique de (S=0,1256 cm^2) et le contact électrique est assuré par l'insertion d'un fil de cuivre dans la pâte.

II.3.5 Fabrication de l'électrode modifiée par Ni_2O_3 et la zéolithe dopée avec du Ni et du Fer (Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE)

Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE est préparée en mélangeant soigneusement dans le mortier des quantités mesurées du graphite, du Ni_2O_3, du Ni(II)Fe(II)-Z et de l'huile de paraffine jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. La pâte obtenue est compactée dans un tube en plastique de (S=0,1256 cm^2) et le contact électrique est assuré par l'insertion d'un fil de cuivre dans la pâte.

II.3.6 Fabrication de l'électrode modifiée par Ni_2O_3 et la zéolithe dopée avec du Ni (Ni_2O_3/Ni(II)-ZCPE)

Ni_2O_3/Ni(II)-ZCPE est préparée en mélangeant soigneusement dans le mortier des quantités mesurées du graphite, du Ni_2O_3, du Ni(II)-Z et de l'huile de paraffine jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. La pâte obtenue est compactée dans un tube en plastique de (S=0,1256 cm^2) et le contact électrique est assuré par l'insertion d'un fil de cuivre dans la pâte.

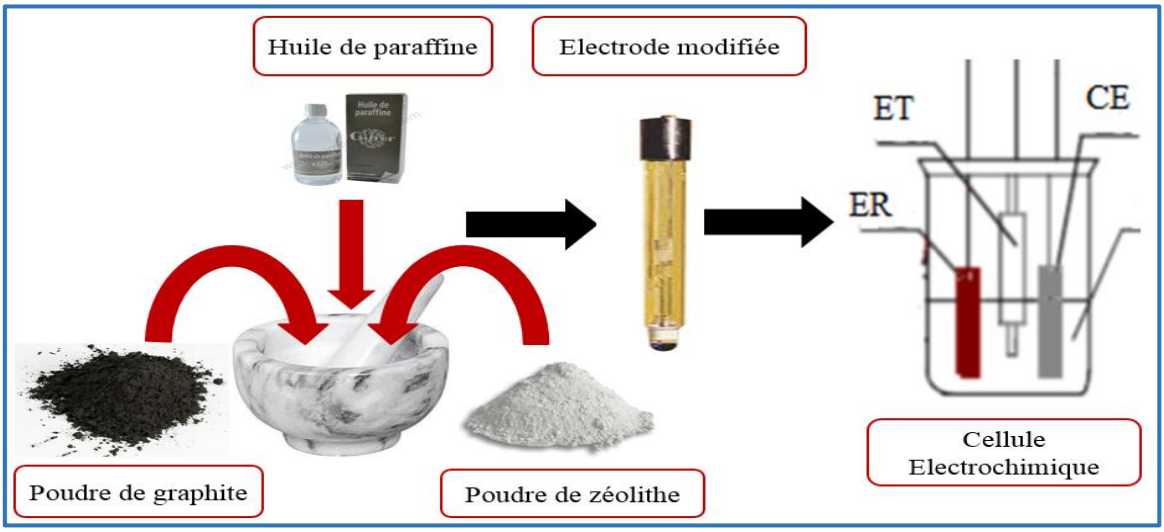


Figure (II-15): Fabrication de l'électrode modifiée par Ni_2O_3 et la zéolithe dopée avec du Ni (Ni_2O_3/Ni(II)-ZCPE).

II.3.7 Fabrication de l'électrode modifiée par Ni_2O_3 et la zéolithe dopée avec du Fer (Ni_2O_3/Fe(II)-ZCPE): a été préparée de la même manière.

II.3.8 Fabrication de l'électrode non modifiée CPE: (électrode a pate de carbone) a également été préparée de la même façon sans ajout du modifiant.

II.3.9 procédé électro- analytique:

Après avoir préparé les différentes électrodes modifiées, nous avons procédé à leur caractérisation voltammétrique afin de tester leur sensibilité vis-à-vis de l'acide aminé tryptophane.

Ensuite nous avons étudié les performances électro analytiques de l'électrode modifiée ayant présenté la bonne sensibilité à savoir : le domaine de linéarité, la limite de détection, la sélectivité et la reproductibilité. Et cela après avoir optimisé les conditions expérimentales.

CHAPITRE III:

Résultats et Discussions

III.1 Caractérisation de la zéolithe Y par MEB:

La figure (III-1) présente la caractérisation de La zéolithe Y utilisée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie EDS (EDS : Energy Dispersive Spectrometer).

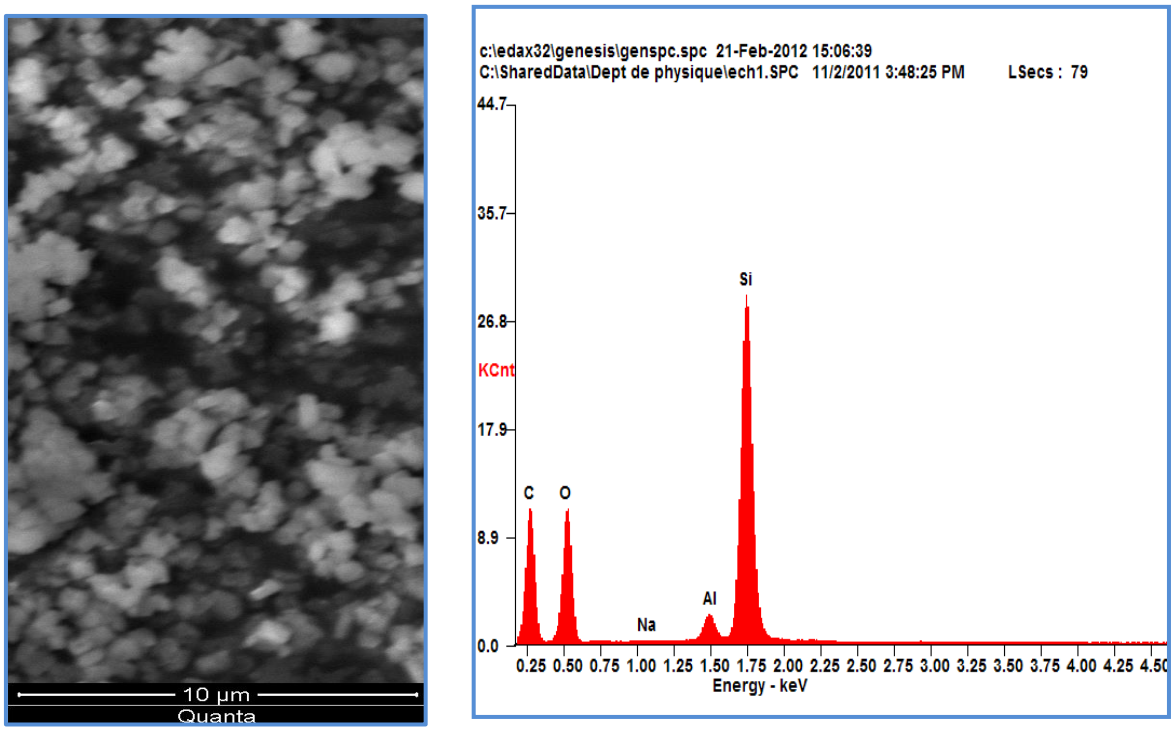


Figure (III-1): Image MEB et le spectre EDS de la zéolithe Y utilisée.

Le résultat obtenu indique que la zéolithe Y étudiée appartient à la famille des aluminosilicates et elle a une structure microporeuse.

L'image MEB montre que la zéolithe Y est constituée des particules de forme régulières. Très souvent, le MEB est couplé à un analyseur à dispersion d'énergie. Ce dernier montage permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des phases constitutives grâce aux rayons "X" émis lors du retour à l'équilibre après l'interaction électron- matière **[48]**. La microanalyse EDS de la zéolite Y montre un pic intense correspondant au silicium, doc la zéolite utilisée est riche en silice. Ces caractéristiques sont typique d'une zéolite type Y. les proportions massiques et atomiques des différents éléments constituants la zéolite en question sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III -1 les proportions massiques et atomiques des différents éléments constituants la zéolite Y

Elément	Wt(%)	At(%)
C	53.52	65.13
O	27.07	24.73
Na	0.08	0.05
Al	1.41	0.76
Si	17.93	9.33

III.2 Caractérisation de la zéolithe Y par DRX:

La figure (III-2) illustre la caractérisation de la zéolithe Y par DRX.

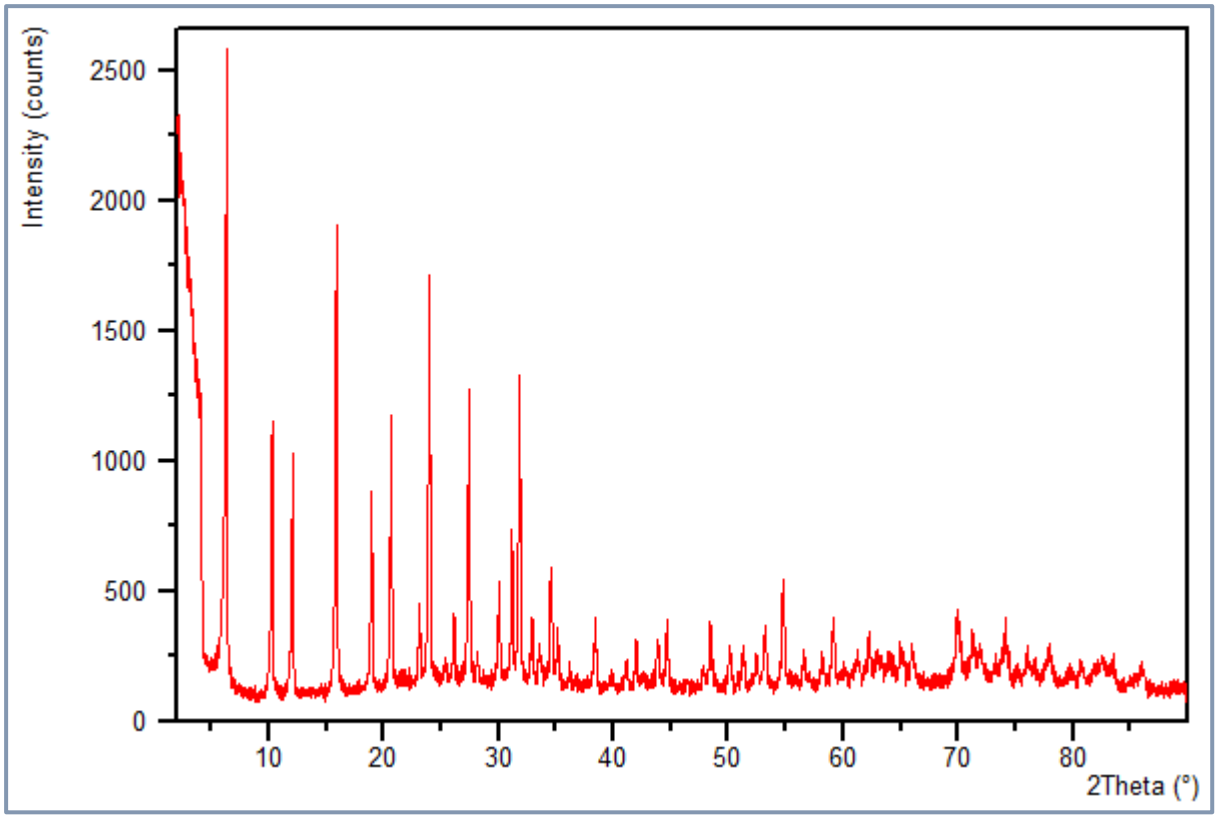


Figure (III-2): Diffractogramme de la zéolithe Y utilisée.

Le diffractogramme obtenu présente plusieurs pics indiquant que la zéolithe Y étudiée à une structure cristalline. Les raies sont identifiées, par comparaison avec celles caractéristiques de la zéolite Y. l'analyse des pics a été réalisée en utilisant le logiciel HIGHSCORE.

La zéolite Y utilisée est marquée par les pics enregistrées dont les valeurs de 2θ et les indices de Miller correspondant sont présentés dans le tableau **(III-2)**

Tableau (III-2): Les valeurs de 2θ et les indices de Miller correspondant à la zéolite Y utilisée.

2θ	6.2	10.31	11.8	15.92	18.92	20.65	23.037	24.33
hkl	111	220	311	331	511	440	620	533

2θ	26.259	29.94	31.86	32.96	34.67	38.56
Hkl	551	733	555	840	664	666

Ces raies sont caractéristiques de la zéolite type Y et indiquent que cette dernière se cristallise suivant un système cubique. Les paramètres de la maille sont : α=β=γ=90°.a=b=c=24.28.

III.3 Etude du comportement voltammétrique des différents électrodes modifiées préparées : CPE, Ni_2O_3/Ni(II)Z-CPE, Ni_2O_3/Fe(II)-ZCPE, Ni(II)Fe(II)-ZCPE et Ni_2O_3/ Ni(II)Fe(II)-ZCPE:

La figure (III-3) présente le tracé des courbes de voltammétrie cyclique obtenues sur les différentes électrodes **CPE, Ni_2O_3/Ni(II)-ZCPE (12.5% Ni_2O_3, 12.5% Ni(II)-Z), Ni_2O_3/Fe(II)-ZCPE (12.5% Ni_2O_3,12.5% Fe(II)-Z), et Ni_2O_3/ Ni(II)Fe(II)-ZCPE (12.5% Ni_2O_3,12.5% Ni(II)Fe(II)-Z)** dans la solution de l'électrolyte support 0.1 M NaCl (pH=2.5) en présence et en absence de l'acide aminé tryptophane.

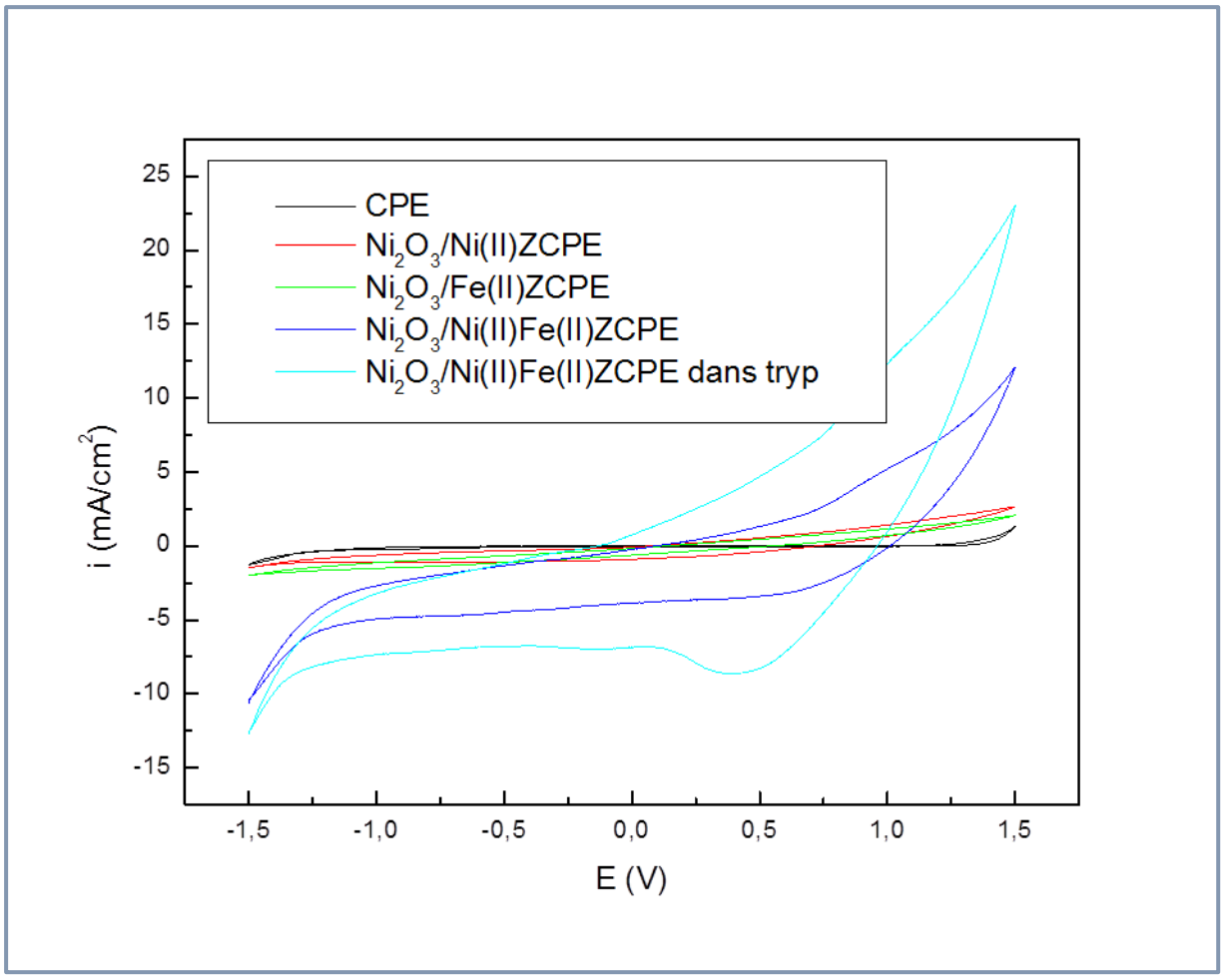


Figure (III-3): Etude comparative de la réponse voltammétrique des différentes électrodes préparées: CPE, Ni_2O_3/Ni(II)Z-CPE, Ni_2O_3/Fe(II)-ZCPE et Ni_2O_3/ Ni(II)Fe(II)-ZCPE en présence et en absence du Tryptophane.

Les réponses voltmmétriques, indiquent :

- Aucun pic redox n'est obtenu sur l'électrode CPE.
- Un pic redox irréversible apparait à environ E= 0.4 V pour les électrodes modifiées correspondant aux réactions redox des métaux incorporés dans l'électrode.
- L'électrode modifiée **Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE** présente la plus haute densité de courant. Cette dernière augmente en présence du Tryptophane montrant du fait de la sensibilité de cette électrode vis-à-vis de l'acide aminé : le modifiant Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-Z exerce un effet électro catalytique synergique vis-à-vis du Tryptophane.

La réponse voltammétrique de l'électrode modifiée **Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE** est comparée à celle de l'électrode **Ni(II)Fe(II)-ZCPE** en présence du Tryptophane **(figure (III-4)).**

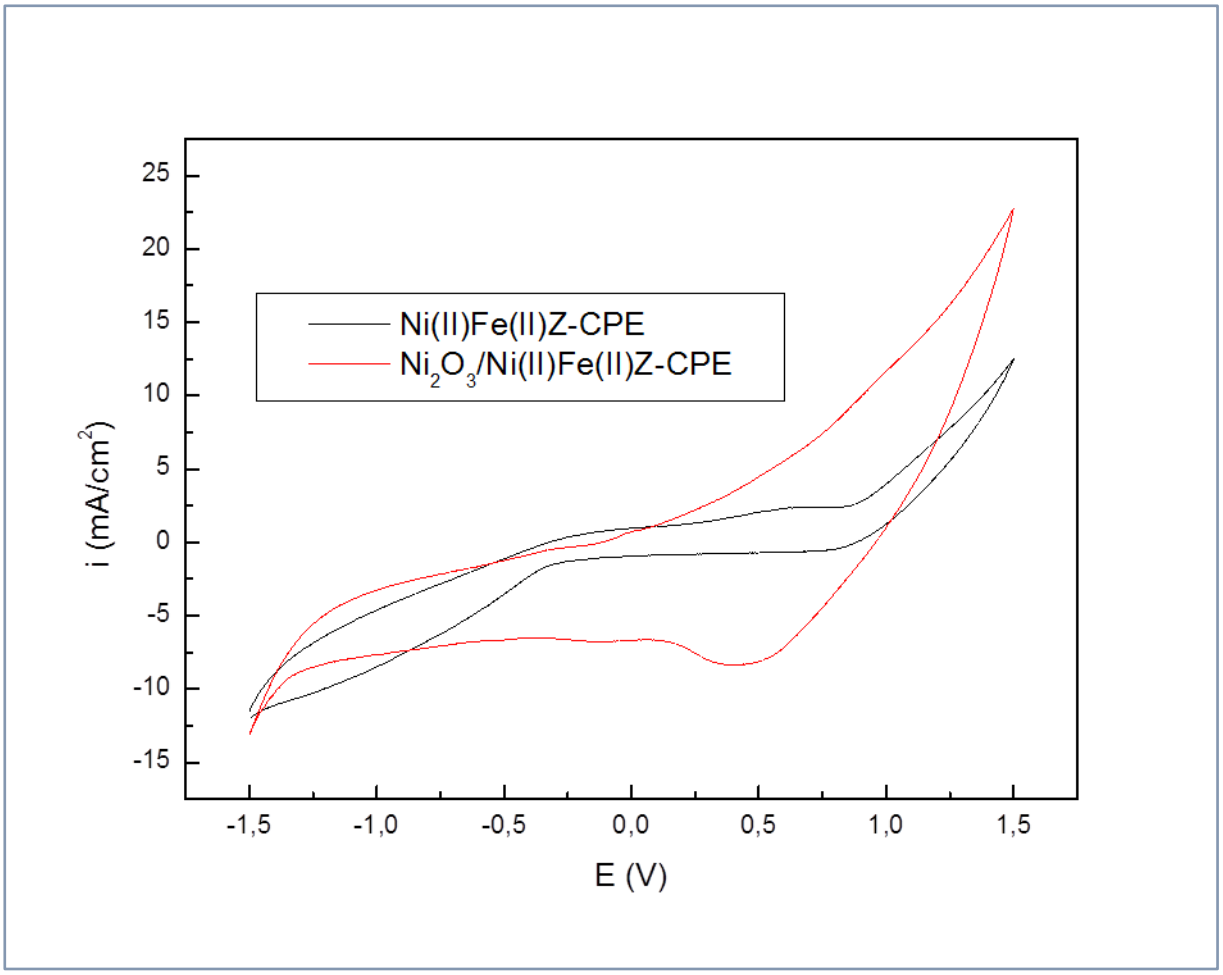


Figure (III-4): Réponse voltammétrique des électrodes modifiées: Ni(II)Fe(II)Z-CPE et Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-CPE dans la solution NaCl (0.1 M, pH= 2.5) contenant 500 µM de Tryptophane.

Ce résultat montre clairement que l'électrode **Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE** présente la meilleure sensibilité vis-à-vis du Tryptophane. Par conséquent cette électrode est utilisée pour la suite de ce travail.

Le mécanisme réactionnel du Tryptophane sur l'électrode modifiée est proposé comme suivant :

- Le Fe^{+2} incorporé de la zéolite et oxydé en Fe^{+3}.

$Fe(II)_i \rightarrow Fe(III)_i + 1é$

- Le Fe^{+3} qui à son tour oxyde le Tryptophane.

$Fe(III)_i$+TRP(Red)$\rightarrow Fe(II)_i$+TRP(Ox)

- D'un notre côté, le Ni^{+2} incorporé de la zéolite est oxydé en Ni^{+3}

$Ni(II)_i \rightarrow Ni(III)_i + 1é$

- Ni^{+3} à son tour oxyde le tryptophane :

$Ni(III)_i + TRP(Red) \rightarrow Ni(II)_i + TRP(Ox)$

par ailleur, le Ni^{+3} de l'oxyde du Nickel est réduit en Ni^{+2} qui réduit le tryptophane.

$Ni(III)_i + 1é \rightarrow Ni(II)_i$

$Ni(II) + TRP(Ox) \rightarrow Ni(III)_i + TRP(Red)$

III.4 Influence du pH sur la réponse voltammétrique de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE:

L'influence du pH sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) Z-CPE a été étudiée dans la solution 0.1M NaCl contenant 300 µM de Tryptophane à différentes valeurs de pH.

La figure (III-5) illustre les résultats obtenus.

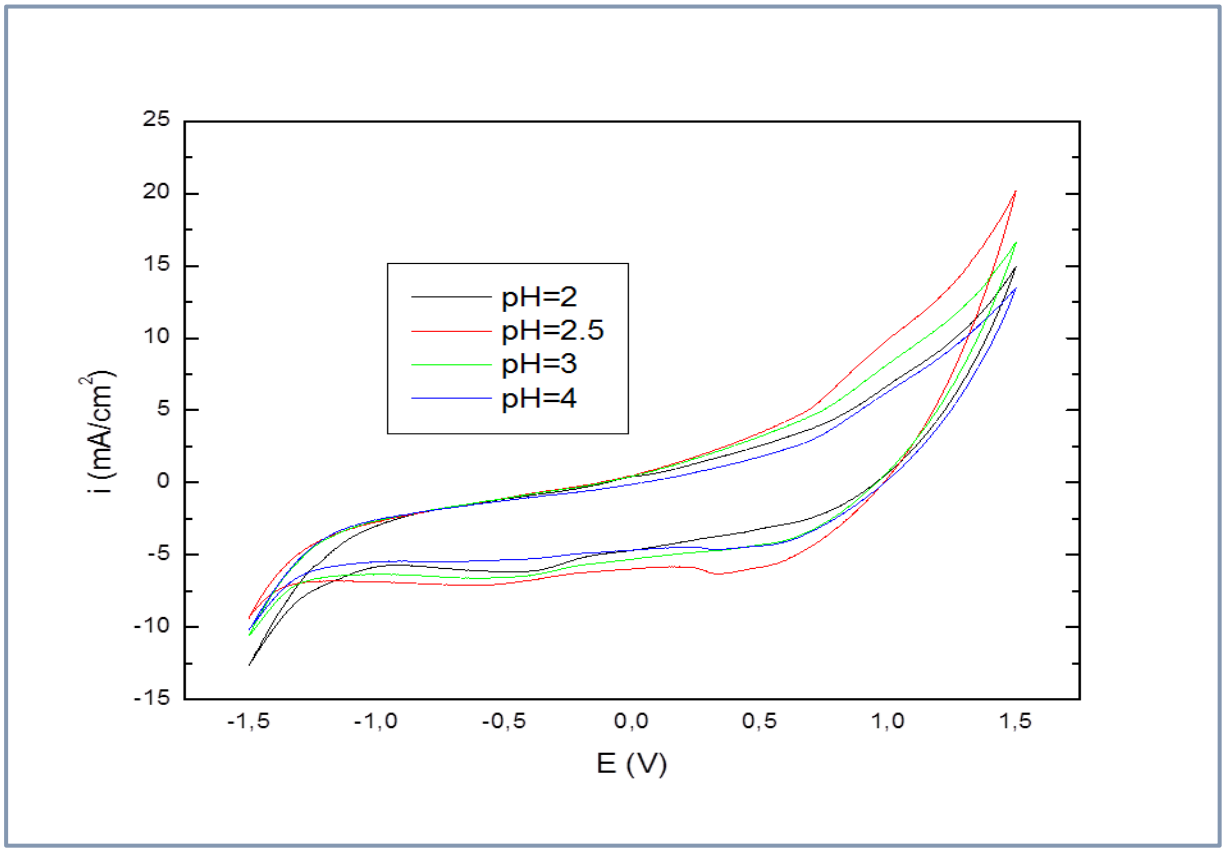


Figure (III-5): effet du pH sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE.

Les voltammogrammes montrent que la meilleure réponse voltammétrique a été obtenue pour un pH de 2.5.

La figure (III-6) présente le tracé de la densité de courant du pic en fonction du pH.

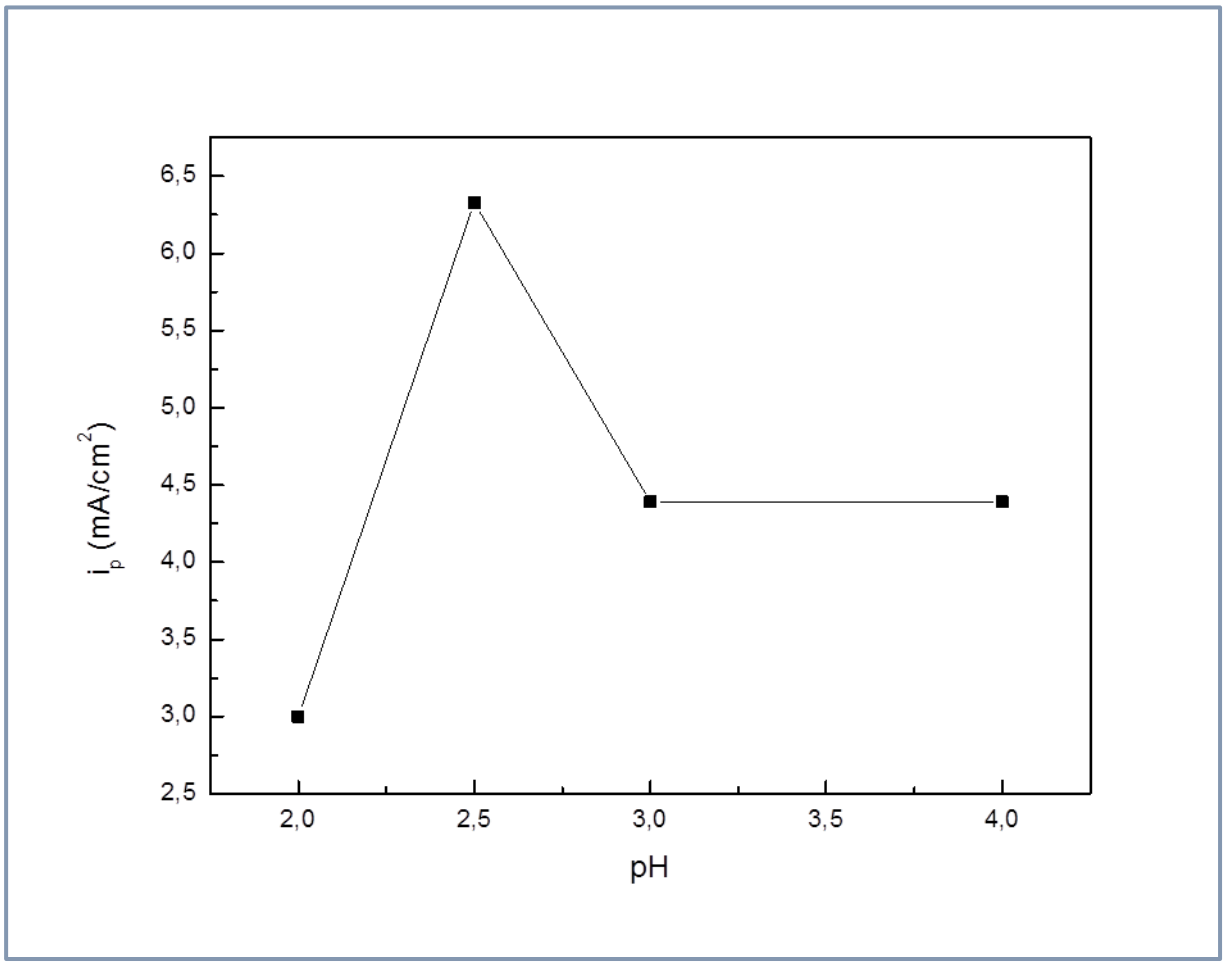


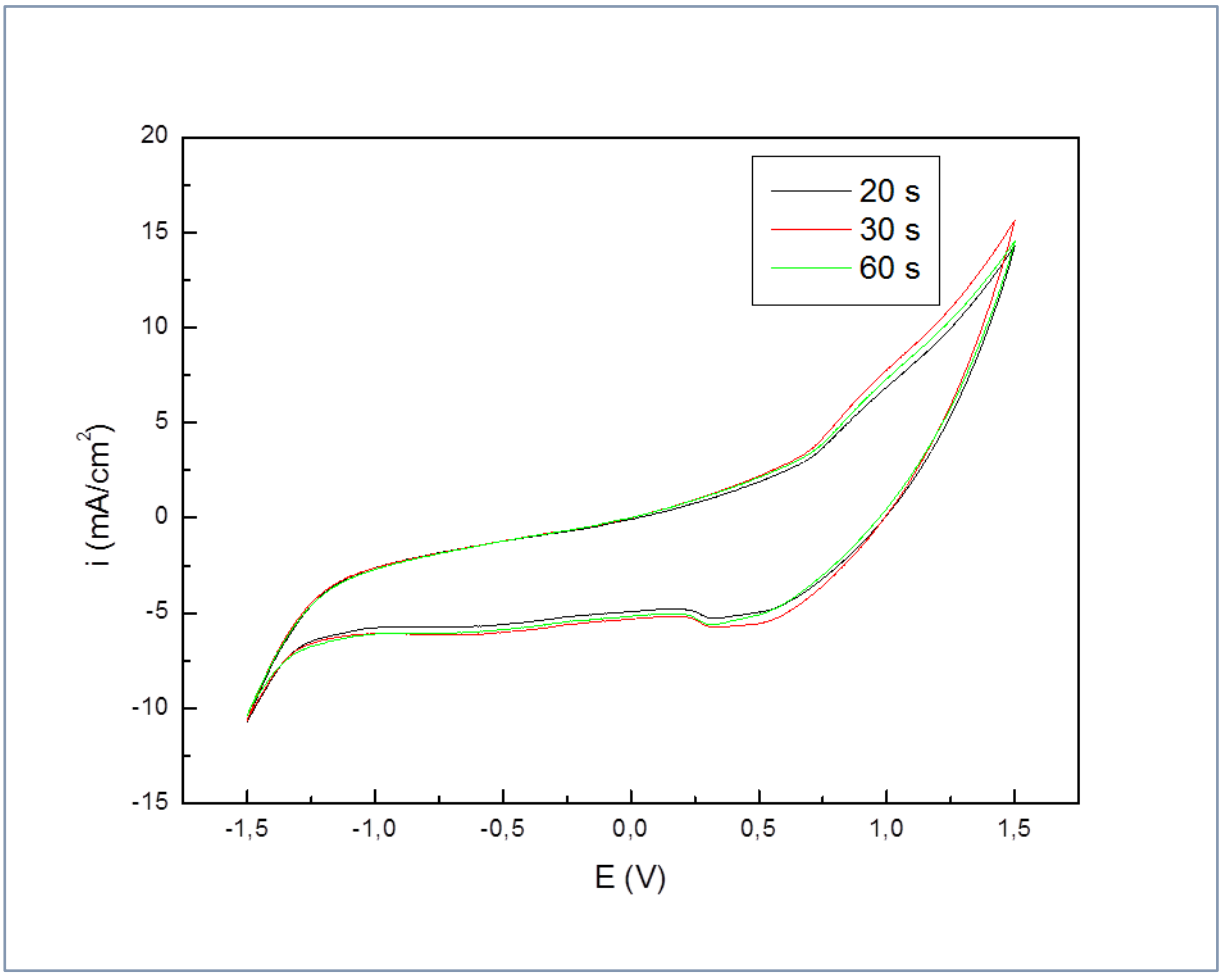
Figure (III-6): Variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) Z-CPE en fonction du pH.

Nous constatons que la densité de courant atteint sa valeur maximale à pH 2.5, puis diminue pour des valeurs de pH supérieures à 2.5. Ceci peut s'expliquer par l'effet électro catalytique élevé de notre électrode à pH 2.5. Par conséquent, ce pH est choisi pour la suite de cette étude.

III.5 Effet du temps de préconcentration:

La figure (III-7) montre les voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode modifiée **Ni_2O_3/ Ni(II)Fe(II)-ZCPE** dans la solution de l'électrolyte support NaCl 0.1 M en présence de 240 µM de Tryptophane.

L'électrolyte support a pour caractéristique d'être présent en concentration beaucoup plus élevée, en générale au moins cent fois, que les espèces électrochimiques dans la gamme de potentiel étudiées, et être inerte vis à vis des autres espèces présentes en solution. Les électrolytes support les plus communément utilisés sont par exemple les sels de métaux alcalins (KNO_3 , KCl, $LiClO_4$, ……) et les sels d'alkyammoniums dans les solvants organique.



Figure(III-7): effet du temps de préconcentration sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE**.**

Nous remarquons clairement que le temps de préconcentration optimal est 30 s.

La figure(III-8) illustre le tracé de la densité de courant du pic en fonction du temps de préconcentration.

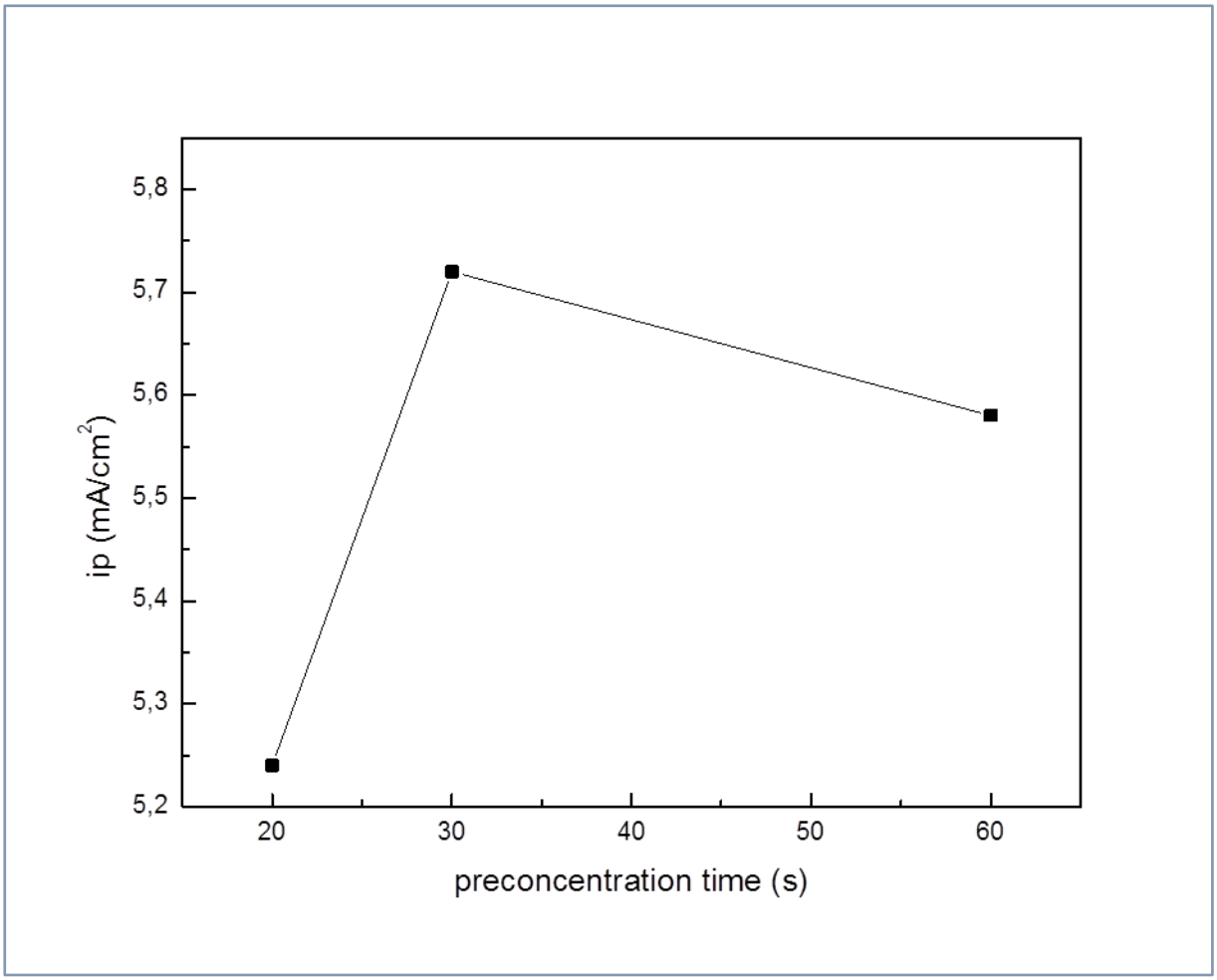


Figure (III-8): Variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE en fonction du temps de préconcentration.

Nous constatons que la densité de courant du pic la plus élevée est enregistrée à 30 s. Donc cette durée est suffisante pour enregistrer une bonne activité électro catalytique de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE vis-à-vis du Tryptophane. Par conséquent un temps de 30 s est utilisé au cours de cette étude.

III. 6 Effet de la concentration sur la réponse voltammétrique de l'électrode

Dans les conditions de mesure précédemment établies, nous avons examiné la réponse voltammétrique du capteur dans la gamme de concentration du Tryptophane entre 100 µM et 500 µM.

La figure (III-9) illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour la gamme des concentrations étudiée.

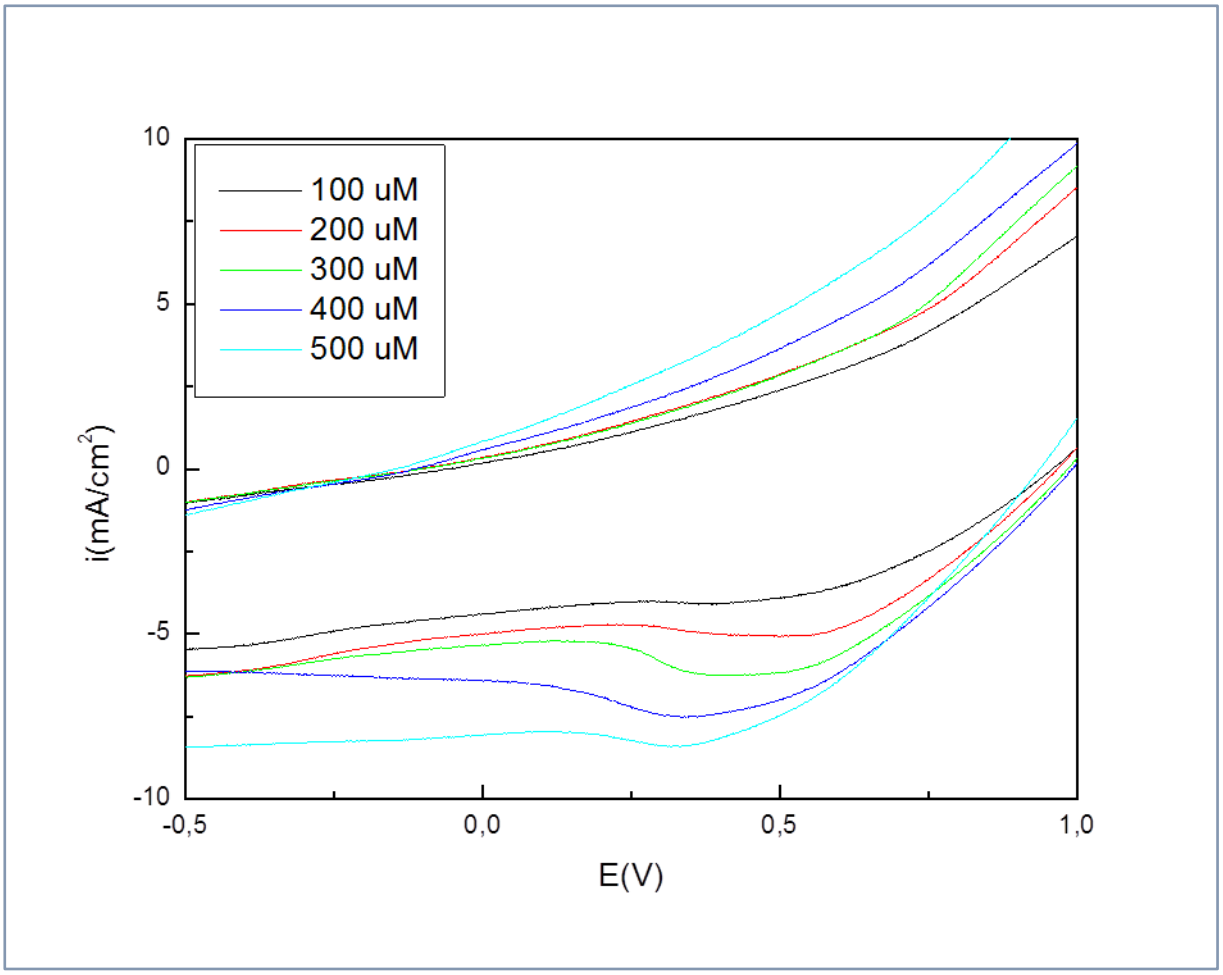


Figure (III-9): Réponse voltammétrique de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE à différentes concentrations du Tryptophane.

Nous constatons que la densité de courant du pic augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du Tryptophane dans la solution.

La figure (III-10) illustre la courbe d'étalonnage de l'électrode modifiée Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE dans laquelle est présentée la variation de la densité de courant du pic en fonction de la concentration du Tryptophane en solution.

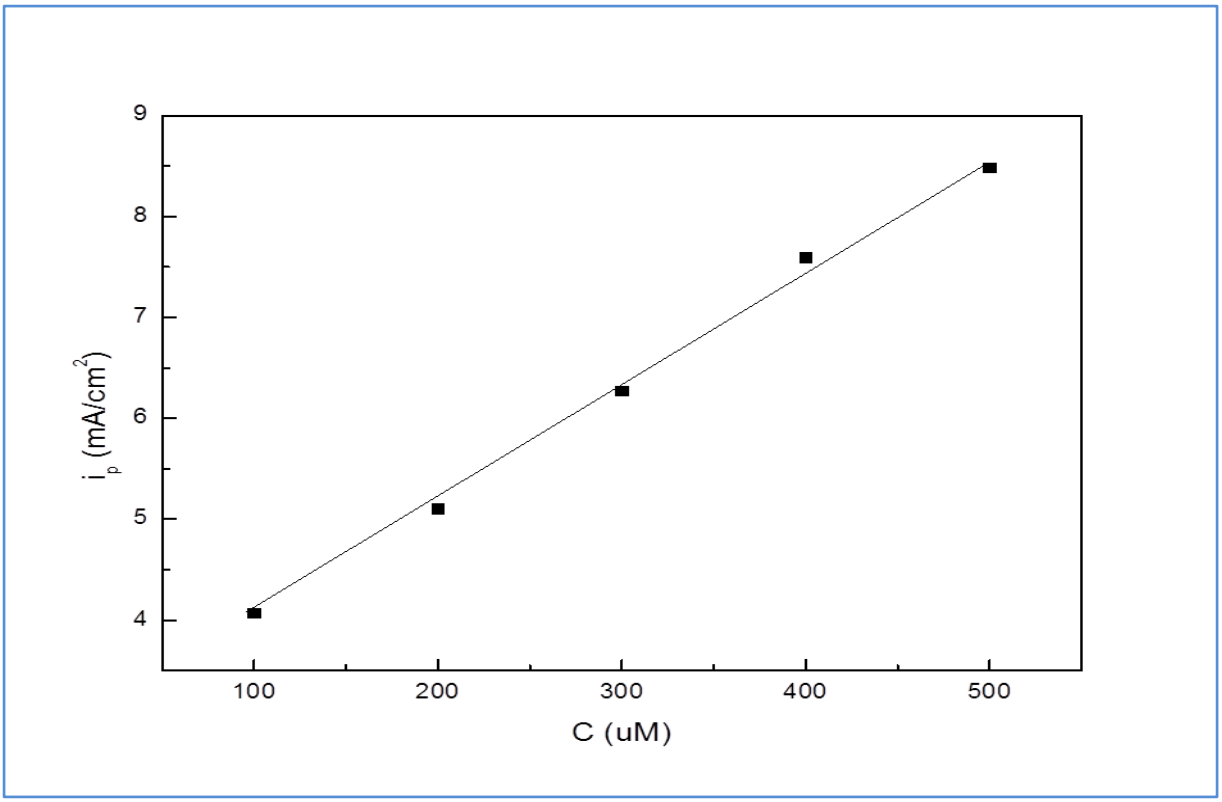


Figure (III-10): courbe d'étalonnage de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE.

Nous remarquons que :

- La densité de courant du pic augmente avec la concentration du Tryptophane.
- La densité de courant du pic est proportionnelle à la concentration du Tryptophane dans le domaine de concentration entre 100 µM et 500 µM.
- La droite de régression linéaire est représentée par l'équation :

$$\mathbf{i_p(mA/cm^2)=0.0113C_{tryp}\,(uM)+2.909\ (R^2=0.997).}$$

La limite de détection qui est la plus petite concentration détectable est estimée à1 µM.

La limite de détection est calculée comme suivant:

$$DL = \frac{3\sigma}{S}$$

σ: l'écart type de la réponse du capteur suite à cinq mesures à blanc.

S : la sensibilité.

III. 7 Influence de la vitesse de balayage:

L'influence de la vitesse de balayage sur la réponse voltammétrique de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE a été examiné dans la solution 0.1 M NaCl contenant 340 µM de Tryptophane.

La figure (III.11) illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour une gamme des vitesses entre 40 mV/s et 70 mV/s.

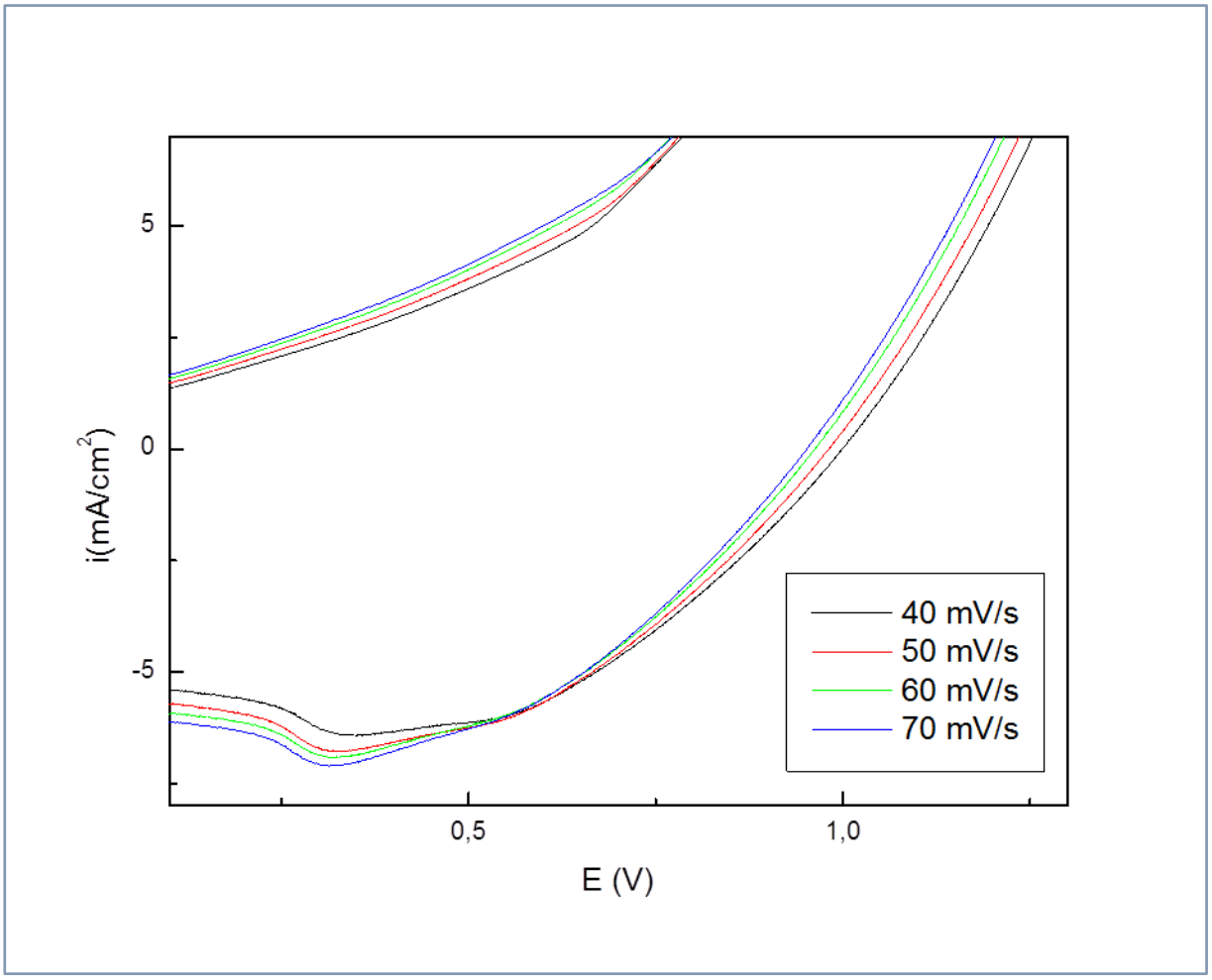


Figure (III-11): Voltammogrammes obtenus sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE à différentes vitesses de balayage.

Nous constatons que la densité de courant du pic augmente avec la racine carrée de la vitesse de balayage entre 40 et 70 mV/s.

La figure (III.12) présente le tracé de la densité de courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

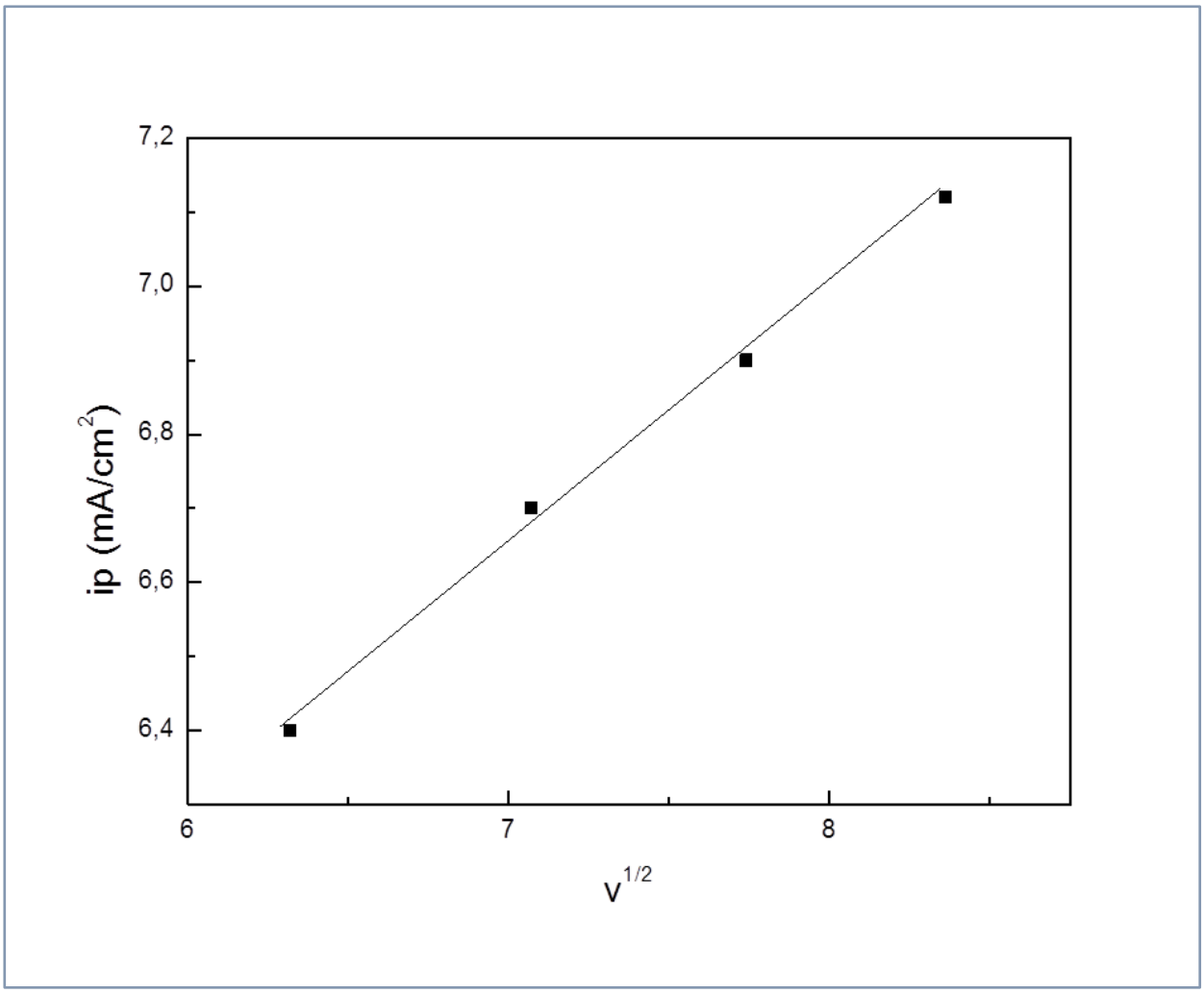


Figure (III.12): variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II) ZCPE en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Nous constatons que la densité de courant du pic varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage :

$$\mathbf{i_p\ (mA/cm^2) = 0.3481\ V^{1/2} + 4.2134\ (R^2 = 0.9968)}$$

Ce qui indique que la réaction de Tryptophane sur l'électrode modifiée est sous contrôle diffusionnel, car si : Ip=f ($v^{1/2}$) est une droite : la réaction est régie par la diffusion.

Ip=f (v) est une droite : la réaction est régie par adsorption.

III.8 Réponse voltammétrique de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE en présence d'interférents:

Dans le cadre de l'étude de la sélectivité du capteur, nous avons enregistré la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE en présence des espèces qui peuvent influencer la réponse du capteur. Nous avons alors étudié l'influence de l'acide ascorbique, la tyrosine et le thio-urée.

La figure (III-13) illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE en présence des trois interférents lorsque leur concentration égale dix fois la concentration du tryptophane.

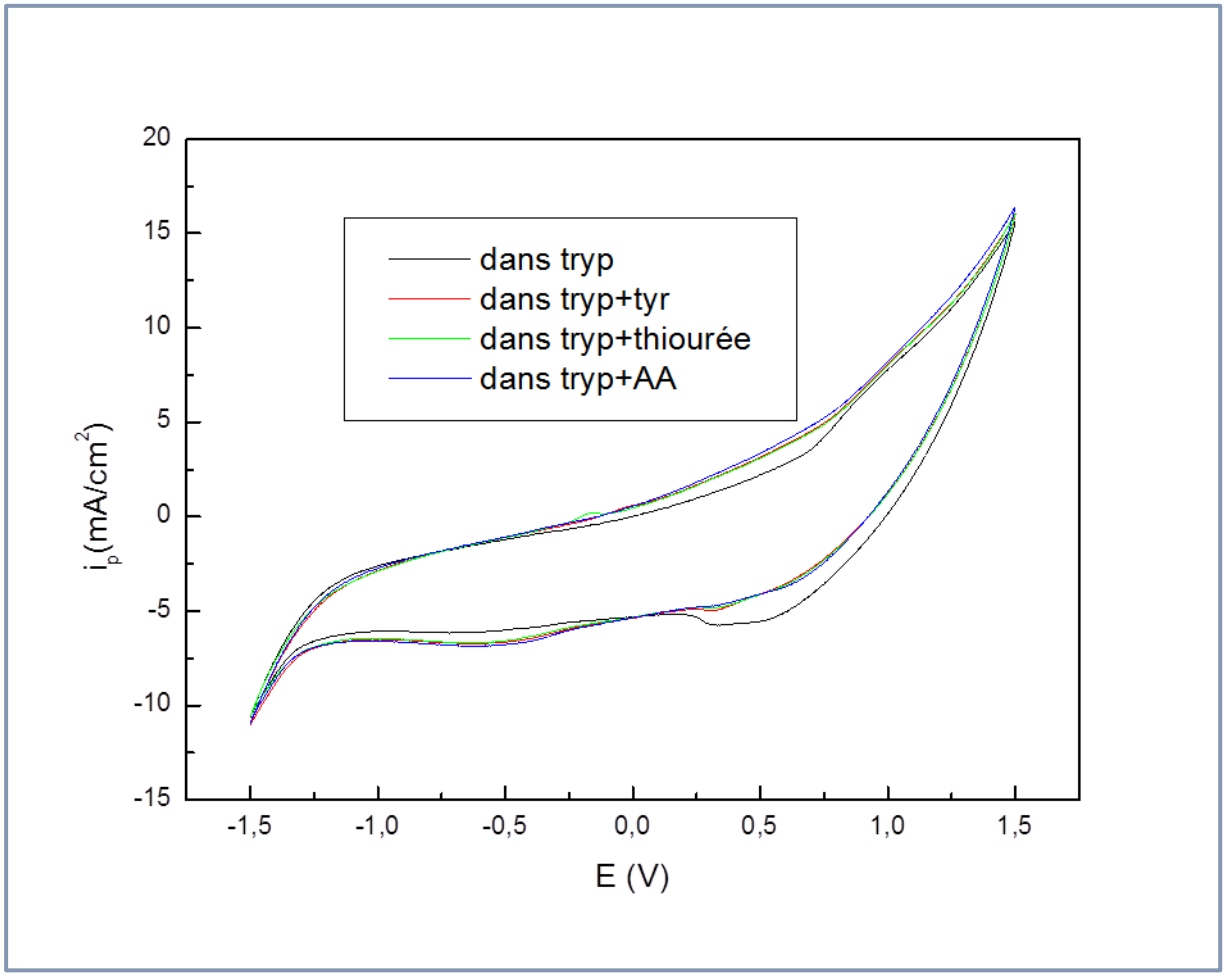


Figure (III-13): Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE contenant les interférents : Tyrosine(tyr), Thiourée et l'acide ascorbique (AA), [Tryptophane]=240 µM.

Nous remarquons que la densité de courant du pic diminue légèrement lorsque la concentration des interférents est dix fois supérieure à celle du Tryptophane. Sachant que pour des concentrations égales, le courant obtenu n'est pas affecté, ce qui indique que le capteur présente une bonne sélectivité.

III.9 Reproductibilité du capteur:

La reproductibilité du capteur développé pour la détection du Tryptophane a été étudiée pour quatre électrodes Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE préparées dans les mêmes conditions.

La figure (III-14) présente la réponse voltammétrique des quatre électrodes Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-Z-CPE préparées dans les mêmes conditions dans la solution d'électrolyte support contenant 300 µM du Tryptophan.

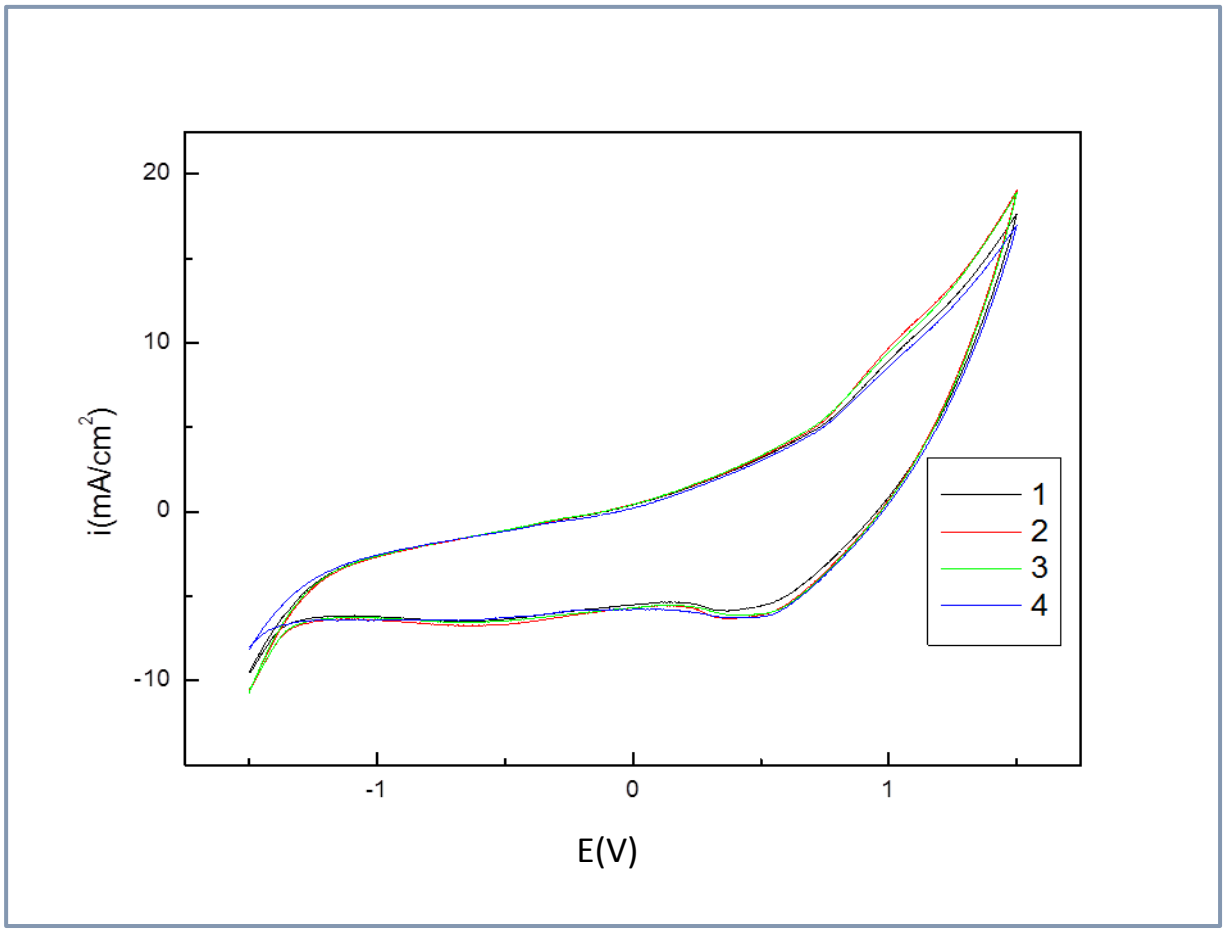


Figure (III-14): voltammogrammes illustrant la reproductibilité du capteur.

Nous remarquons pratiquement la même réponse voltammétrique pour les quatre électrodes indiquant une bonne reproductibilité du capteur.

La figure (III-15) présente la densité de courant du pic pour les quatre mesures effectuées.

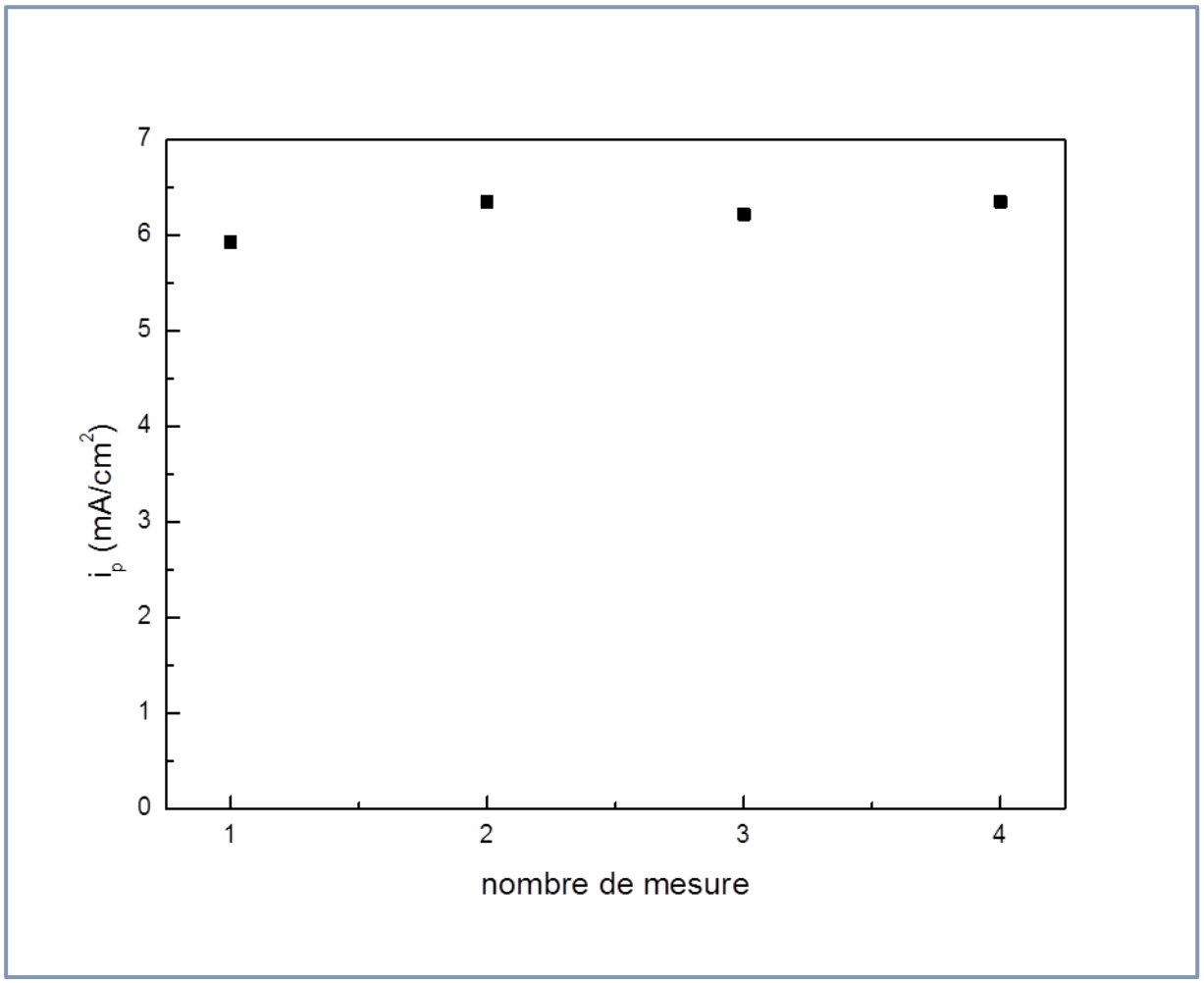


Figure (III-15): variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE pour les quatre mesures.

Les densités de courant du pic enregistrées sont proches ($i_{p\ moy}$=6.21 mA /cm^2) ce qui confirme la bonne reproductibilité des résultats.

Conclusion:

Les résultats exposés dans cette partie ont permis de montrer l'efficacité de l'électrode Ni_2O_3/Ni(II)Fe(II)-ZCPE pour une analyse sur site de l'acide aminé Tryptophane. L'électrode développée présente des avantages séduisants notamment la simplicité du système, son faible coût et l'efficacité électro analytique traduisée par des performances analytiques intéressantes, à savoir un large domaine de linéarité de 100 µM à 500 µM, une limite de détection faible de l'ordre de 1 µM, une reproductiblité, sensibilité et sélectivité vis-à-vis du tryptophane.

CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés au développement des nouveaux capteurs électrochimiques simples, rapides et efficaces pour une analyse sur site du Tryptophane. C'est dans cet objectif que nous avons élaboré une électrode à pâte de carbone modifiée par l'oxyde du nickel(III) et la zéolithe dopée avec du Nickel et du Fer. La caractérisation électrochimique d'une telle électrode a été réalisée par voltammétrie cyclique.

Plusieurs paramètres influent sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée tel que le pH du milieu, le temps de préconcentration, la concentration et la vitesse de balayage.

Les meilleurs résultats ont été obtenus à pH=2.5 et une durée de 30minutes.

Leffet de la vitesse de balayage sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée, indique que la réaction du tryptophane sur ce dernier est sous contrôle diffusionnel.

L'électrode développée présente des avantages intéressants notamment la simplicité du système, son faible coût et l'efficacité électro analytique représentée par des performances analytiques séduisantes, à savoir un large domaine de linéarité de 100 µM à 500 µM, une limite de détection faible de l'ordre de 1 µM, une bonne reproductibilité, sensibilité et sélectivité vis-à-vis du tryptophane.

En perspective, nous proposons:

- D'étudier d'autres électrodes modifiées simples, moins coûteux et efficaces pour l'analyse sur site du Tryptophane.
- Développer d'autres capteurs performants pour analyser d'autres acides aminés.

Références

[1] L.Ahmadpour-Mobarakeh, A.Nezamzadeh-Ejhieh, A zeolite modified carbon paste electrode as useful sensor for voltammetric determination of acetaminophen, Materials Science and Engineering C 49,2015,493-499.

[2] Marc, Les capteurs .doc, CPGE Brizeux/PSI,2008, P1.

[3] M. Dutiel, Abrégé de nomenclature pour la chimie organique, ellipses, ISBN 2-7298-4116-4,1991, P 105.

[4] Fernstrom, J. D, & Wurtman, R. J. Brain serotonin content: physiological dependence on plasma tryptophan levels. *Science*, 173(3992), 1971, P 149-152.

[5] I.Humenyuk .Développement des micro capteurs chimiques chemfet pour l'analyse de l'eau .INSA de Toulouse.2005.

[6] I. Hafaid, "Etude physicochimique de capteurs base de nanomatériaux pour des applications biomédicales", Thèse de doctorat, Université INSA de Lyon, 2009.

[7] H.mohamed Walid, élaboration de biocapteurs basés sur différentes méthodes d'immobilisation de la couche de reconnaissance et différentes techniques de transduction, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1, 2009.

[8] R. J. Stetter, W. R. Penrose, S. Yao, "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS", the Electrochemical Society, 150, 2003, P 11 – 16.

[9] C. Zhao, H. Jin, R. Gui, Z. Wang, Facile fabrication of dual-ratiometric electrochemical sensors basedon a bare electrode for dual-signal sensing of analytes in electrolyte solution , Sensors and Actuators B, 242,2017, P 71–78.

[10] A. C. Power, A. Morrin, Electroanalytical Sensor Technology, Electrochemistry, InTech, 2013, 208 pages.

[11] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, and M. V. B. Zanoni, "Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry", The Brazilian Chemical Society, 14, 2003, P 159 – 173.

[12] S. Coyle, V. F. Curto, F. Benito-Lopez, L. Florea, D. Diamond, Wearable bio and chemical sensors', Wearable Sensors, E. Sazonov and M. Neuman (Ed), Elsevier (Pub), 2014,P 656.

[13] G. Evtugyn, "Biosensors: Essentials", B. Carpenter and al (Ed), Springer (Pub), 2014,P 274.

[14] D. R. Thevenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended denitions and classication", Biosensors and Bioelectronics, 16, 2001, P 121 – 131.

[15] Carlo Maccà,Analytica chimica Acta,Vol. 512,2004, P 183-190.

[16] Anthony J. Killard, Malcolm R. Smyth, Creatinine biosensors: principles and designs, reviews, 2000.

[17] S. Baliteau , Etude et réalisation d'un capteur potontiométrique a dioxyde de carbone en configuration ouverte, thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier Grenoble I, 2005.

[18] C. Dahchar, devloppement d'électrodes modifier a base de films minces electroactifs.Application a la détection electrocatalitique, Thèse de doctorat, Université Annaba, 2017.

[19] B .Pejcic, R.D .Marco; Electrochimica acta; 51, 2006, P 6217-6229

[20] G. Korotcenkov, Chemical sensors: Fundamentals of sensing materials, volume 1, Momentum Press, 2010, P 300.

[21] L.Barhoumi, Etude et réalisation d'un biocapteur à base des nanomatériaux fonctionnels dédiée pour la détection des espèces cancérogènes, Université Sousse, Tunisia, 2019.

[22] J. Wang, Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications, 1985.

[23] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani , D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos et J. L. Brédas. Nature ,1999, P 121-128.

[24] R. G. Nuzzo et D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc., 105,1983**,** P 4481-3.

[25] F.Charef, Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse ,thèse de Magister, Université Farhet Abas , Sétif, 2011.

[26] R. N. Adams, Anal. Chem., 30 (1958) 1576.

[27] Habibeh-Sadat Hashemi, Alireza Nezamzadeh-Ejhieh, Maryam Karimi–Shamsabadi, A novel cysteine sensor based on modification of carbon paste electrode by Fe(II) exchanged zeolite X nanoparticles, Materials Science and Engineering C 58 ,2016, P 286–293.

[28] Meareg Amare, Mulie Begashaw, Fe(III) doped zeolite-graphite composite modified glassy carbon electrode for selective voltammetric determination of resorcinol in water samples, Microchemical Journal 146,2019, P 900-905.

[29] C. Bernardon, Les zéolithes comme catalyseurs "verts" pour la synthèse organique: de leur synthèse à façon à leur application en chimie organique, thèse de doctorat, Université Strasbourg, 2016.

[30] Breck et Donald W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. John Wiley & Sons, New-York.1974**.**

[31] N.Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2012.

[32] R.L.Virta, ZEOLITES, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Professional, 2001, P 84.

[33] SM.Bensadek , Conception d'électrode modifiée à base de zéolithe/nickel Application en hydrogénation électrocatalytique, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf-Oran,2010.

[34] Jha, B.Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. J. Mater. Edu. 33(1–2), 2011, P 65–132.

[35] Y.Bouizi ,Micros composition formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un cœur de zéolithe –Etude de formation. Thése de doctorat, université de Haut Alsace ,2005.

[36] N. Toumi, Synthèse de matériaux composites micro-mesoporeux à partir de la zéolithe ZSM-5, Mémoire de magistère, université d'Oran, 2006.

[37] A.Karim,R.Bougandoura, La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordenite de tinebdar d'un colorant basique (bleu de méthylène), Mémoir de master, Béjaia,2017.

[38] F. Hamidouche, Elaboration et caractérisations des nanocomposites conducteurs à base de (ppy (cl)/zeolithehy/tio2), Mémoire de magister, Université M'hemed Bougar, Boumerdes, 2013.

[39] A.Boudjallal,M.Abourich, Etude et conception d'un biocapteur basé sur la voltamétrie cyclique pour la détection enzymatique: application à la détection du glucose, Mémoire de master, Université Saad Dahleb Blida 1, 2019.

[40] S,Bencherif**,** Electrodéposition de la Paramélaconite (Cu_4O_3). Application en photocatalyse, Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2018.

[41] N.Khedimallah, Biocapteurs à base de nanomatériaux et de substances végétales, Thèse de Doctorat,Université A .Benhamouda de Jijel,2017.

[42] M.K.Bechki, Etude du comportement électrochimique de 1-(ferrocenyl)ethanol et nitrophenyleferrocenes, Mémoire de magister, Université Kasdi Merbah de Ouargla, 2012.

[43] J. Faerber, Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique-Rapport, institut de physique chimie des matériaux de Strasbourg, 2004, 53 pages

[44] S. Boudinar, Cinétique de l'Electrodéposition de Phase dure de Nanostructure Magnétique, thèse de magister, Université m'hamed bougara de boumerdes,2010.

[45] O.Benhamouche,T.Djermou, Oxydation Electrochimique du Glucose et de l'Acide Ascorbique sur des Couches Minces d'Oxyde Cuivreux Cu_2O, Université A. MIRA de Bejaïa , 2015.

[46] H.Tebani, Elaboration et Caractérisation d'Alliage, Ni-Fe par Electrodéposition, thèse de mémoire, Université 8 mai 1945 Guelma,2019.

[47] Kerdoud D, Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couches de tio2 en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique, Mémoire de magister ,Université Mentouri de Constantine, 2005.

[48]N.Djeffal, Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des pollants, Thèse de Doctorat ,Université l .Benmhidi de Oum el Bouaghi,2017.

ملخص

الهدف من هدا العمل هو تطوير جهاز استشعار كهروكميائي جديد بسيط سريع و فعال ، من اجل تحليل التريبثوفان في الموقع، و في هدا السياق قمنا بتطوير قطب من معجون الكربون معدل بأكسيد النيكل الثلاثي(III) و الزيوليت المعدل بالنيكل و الحديد. تم دراسة الأداء التحليلي لجهاز استشعار المدروس بواسطة تقنية الفولتميثري الدوري.

تم الحصول على نتائج جد مشجعة ،و هي نطاق خطي كبير بين 100ميكرو مولار و 500 ميكرو مولار ،حد إكتشاف منخفض حوالي 1 ميكرو مولار، قابلية استنساخ ،حساسية و انتقائية للتريبتوفان جيدين.

الكلمات الدلالية :اجهزة الإستشعار الكهروكميائية، القطب المعدل، الزيوليث،الحمض الأميني الثريبثوفان

Résumé:

Le but de ce travail est le développement d'un nouveau capteur électrochimique simple, rapide et efficace pour une analyse sur site du Tryptophane. C'est dans ce contexte que nous avons élaboré une électrode à pâte de carbone modifiée par l'oxyde du nickel(III) et la zéolithe dopée avec du Nickel et du Fer. Les performances analytiques du capteur développé ont été étudiées par la technique de voltammétrie cyclique. Des résultats encourageants ont été obtenus à savoir un large domaine de linéarité entre 100 µM et 500 µM, une limite de détection faible de l'ordre de 1 µM, une bonne reproductibilité, sensibilité et sélectivité vis-à-vis du tryptophane.

Mots clés : capteurs électrochimiques ; électrode modifiée, zéolithe ; acide aminé ; Tryptophane.

Abstract

The overriding target of the current study aspire to update a novel, quick and efficient sensor, all goes hand in hand for the sake of analysing the Tryptophan on the spot. In the same line of thought, we strive to upgrade a carbon paste electrode modified with a mixture of both Nickel (III) Oxide and Zeolite doped with Iron and Nickel. Interestingly enough, the analytical performances of the given sensor were under study via the cyclic voltammetry technique. Lastly, the findings of the experiment point to some firm conclusions in terms of the upcoming ; a large linear range between 100u Met 500u M, a low detection limit about 1uM, reproducibility, sensitivity and selectivity toward tryptophan are regarded as good enough as the desired speculations.

Keywords: Electrochemical Sensors Modified Electrode, Zeolite, Amino Acid, Tryptophan.